

SÉRIE A, N° 942

N° D'ORDRE :

1766

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. H. WEISS

Ingénieur E. S. E.
Préparateur à la Sorbonne.

1^{re} THÈSE. — INTRODUCTION A L'ÉTUDE DE LA CÉMENTATION
MÉTALLIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 juin 1923 devant la Commission d'examen.

MM. H. LE CHATELIER... *Président.*
COTTON..... } *Examineurs.*
M. GUICHARD..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1923



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N^o 942

N^o D'ORDRE :

1766

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. H. WEISS

Ingénieur E. S. E.
Préparateur à la Sorbonne.

1^{re} THÈSE. — INTRODUCTION A L'ÉTUDE DE LA CÉMENTATION
MÉTALLIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 14 juin 1923 devant la Commission d'examen.

MM. H. LE CHATELIER . *Président.*

COTTON..... } *Examineurs.*
M. GUICHARD..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1923

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM

Doyen..... MOLLIARD, *Prof...* Physiologie végétale.
Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires. { P. PUISEUX.
 VÉLAIN.
 BOUSSINESQ.
 G. PRUVOT.

Professeurs

E. PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.
 KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
 GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
 HALLER..... Chimie organique.
 JOANNIS..... Chimie (Enseignement P. C. N.).
 JANET..... Electrotechnique générale.
 WALLERANT..... Minéralogie.
 ANDOYER..... Astronomie.
 PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécan. céleste.
 HAUG..... Géologie.
 H. LE CHATELIER. Chimie générale.
 G. BERTRAND.... Chimie biologique.
 M^{me} P. CURIE.... Physique générale et radioactivité.
 CAULLERY..... Zoologie (Évolution des êtres organisés)
 C. CHABRIÉ..... Chimie appliquée.
 G. URBAIN..... Chimie minérale.
 EMILE BOREL Calcul des probabilités et phys. mathém.
 MARCHIS..... Aviation.
 JEAN PERRIN.... Chimie physique.
 ABRAHAM..... Physique.
 CARTAN..... Mécanique rationnelle.
 Cl. GUICHARD.... Géométrie supérieure.
 LAPICQUE..... Physiologie.
 GENTIL..... Géographie physique.
 VESSIOT..... Théorie des groupes et calc. des variat.
 COTTON..... Physique générale.
 DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
 C. FABRY..... Physique.
 CHARLES PEREZ ... Zoologie.
 LÉON BERTRAND... Géologie appliquée et géolog. régionale.
 DANGEARD..... Botanique.
 LESPIEAU..... Théories chimiques.
 LEDUC..... Physique théorique et phys. céleste.
 MONTEL..... Mathématiques générales.
 MAURAIN..... Physique du Globe.
 RABAUD..... Biologie expérimentale.
 WINTREBERT Anatomie et physiologie comparées.
 HEROUARD..... Zoologie.
 RÉMY PERRIER ... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
 SAGNAC..... Physique théorique et physique céleste.
 PORTIER..... Physiologie.
 BLAISÉ..... Chimie organique.
 PECHARD..... Chimie (Enseignement P. C. N.).
 AUGER..... Chimie analytique.
 M. GUICHARD.... Chimie minérale.
 GUILLET..... Physique.

Secrétaire, D. TOMBECK.



A MON MAITRE

MONSIEUR H. LE CHATELIER

MEMBRE DE L'INSTITUT

*je dédie en hommage reconnaissant ce travail
exécuté auprès de lui.*

A MON FRÈRE AÎNÉ EDOUARD WEISS

Etudiant en Médecine

Sous-Lieutenant de réserve au 57^e Bataillon de Chasseurs à pied
tombé à la tête de ses hommes le 23 Octobre 1914.

A MA FAMILLE

A MES AMIS

INTRODUCTION A L'ÉTUDE DE LA CÉMENTATION MÉTALLIQUE

Par H. WEISS

INTRODUCTION

Le nom de *cémentation* fut donné autrefois à une opération qui consistait à retirer l'argent de ses alliages avec l'or par l'action d'un produit solide (cément), sans avoir recours aux opérations de fusion ou de dissolution. Ce procédé était connu depuis très longtemps, puisque Pline l'Ancien le signale déjà et qu'il est décrit avec précision dans des opuscules datant du ^{viii}e siècle. Cette appellation fut conservée pour tous les traitements chimiques consistant en l'action de corps solides sur d'autres solides, mais elle sert aujourd'hui à désigner spécialement le plus important d'entre eux : la carburation du fer à l'état solide par l'action soit du charbon, soit de composés carbonés, à des températures variant généralement de 750° à 950°. Par extension de ce terme on nomme *cémentation métallique* une opération qui serait destinée à faire pénétrer dans le fer, à l'état solide, les métaux spéciaux qui lui sont généralement alliés par fusion : le chrome, le nickel, le tungstène, etc., ou plus généralement encore, à faire pénétrer l'un dans l'autre deux corps,

généralement des métaux, à des températures telles que l'un au moins d'entre eux reste à l'état solide.

Ce sujet possède à la fois une importance pratique et un intérêt théorique.

Dans un grand nombre de cas, il est utile que la matière première des pièces métalliques, fabriquées pour certains emplois déterminés, ait à la surface de ces pièces des propriétés différentes de celles qu'elle présente dans leur masse. Il s'agit parfois d'une résistance spéciale contre certains agents chimiques ; c'est l'origine des procédés de la galvanisation du fer par le zinc et de la calorisation par l'aluminium. Le plus souvent l'on recherche des propriétés mécaniques différentes : la cémentation du fer par le carbone est utilisée aujourd'hui presque uniquement à recouvrir d'une couche très dure, une pièce en acier relativement doux, afin d'obtenir pour l'ensemble de l'élasticité sans fragilité au choc et une grande résistance à l'usure superficielle. La cémentation du fer par le nickel, le chrome ou le tungstène, outre un avantage d'économie dans la quantité de métal spécial, donc dans le prix de revient, aurait au point de vue mécanique un intérêt du même genre.

Le problème théorique qui se pose est celui de l'extension à l'état solide d'une propriété accordée en général seulement aux liquides et aux gaz, l'homogénéisation spontanée des mélanges hétérogènes ou diffusion. Un phénomène de ce genre existe certainement dans les solides : en quoi se rapproche-t-il et en quoi diffère-t-il de celui qui se produit dans les fluides ? La façon la plus aisée de le mettre en évidence est la suivante : quand on laisse cristalliser par refroidissement un mélange fondu de deux métaux isomorphes, par exemple du fer contenant de faibles quantités de manganèse ou de nickel ou du cuivre allié dans certaines proportions à de l'étain, les premiers cristaux formés n'ont pas la composition moyenne du liquide. Pendant la marche de la cristallisation la composition de ce dernier change graduellement,

et, parallèlement, celle des cristaux déposés. De sorte qu'à la fin de la solidification l'on se trouve en présence d'un ensemble de cristaux mixtes dont la composition est variable d'un point à l'autre. Pour obtenir une masse homogène, il faut porter l'alliage ainsi obtenu pendant un certain temps à une température inférieure à celle de sa fusion commençante : les concentrations deviennent uniformément réparties par un mécanisme d'aspect analogue à celui de la diffusion dans les solutions fluides.

En plus de l'intérêt théorique présenté par ce phénomène, qui contredit le vieil adage : *corpora non reagent nisi soluta*, sa connaissance complète serait extrêmement utile à l'industrie des alliages, car il intervient dans la majorité des traitements thermiques.

Les études quantitatives sur ces phénomènes sont assez laborieuses pour de nombreuses raisons.

D'abord ils sont extrêmement lents. Souvent, il est nécessaire d'avoir recours à des expériences qui durent un mois et plus ; ce qui limite forcément leur nombre.

Ensuite, certains facteurs ont une influence considérable, avant tous, la température. Or, dans une expérience quantitative, il faut maintenir toutes les conditions rigoureusement constantes pendant toute sa durée. Dans des expériences aussi longues, il arrive facilement que la température se dérègle accidentellement, ne leur laissant alors qu'une valeur qualitative.

Par ailleurs, les gaz ont une grande action sur la marche du phénomène. On a mis très nettement en évidence leur influence, soit pour favoriser le contact entre les corps que l'on veut faire pénétrer l'un dans l'autre, soit au contraire pour l'empêcher complètement. Cette action est tellement importante qu'on est en droit de se demander si elle ne s'étend pas aux contacts intercristallins à l'intérieur d'un métal par l'intermédiaire des gaz occlus.

Ces deux particularités nous ont obligé d'entreprendre la

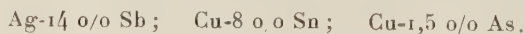
mise au point de techniques spéciales, qui ont constitué une partie notable de notre travail : d'une part, celle de l'obtention de hautes températures constantes pendant de longues durées ; d'autre part, celle d'une méthode commode pour faire nos expériences dans un vide très poussé.

Il existe encore une autre cause de perturbations. A la suite des déformations mécaniques, il s'emmagasiné dans les métaux une énergie que l'on désigne par le nom vague d'écrouissage. Quand on recuit un métal écroui, elle produit une recristallisation de tout son édifice, recristallisation qui se superpose au phénomène de l'homogénéisation des concentrations et en trouble profondément l'étude. Il n'est pas toujours facile de se mettre à l'abri de cette cause d'erreur.

Les diverses circonstances que nous venons d'énumérer, nous ont conduit à faire les études quantitatives de la cémentation métallique sur des couples de métaux dont le choix pourrait sembler bizarre. Nous y avons eu recours parce que nous désirions avant tout expérimenter des cas particuliers susceptibles de faciliter les recherches sur la nature du phénomène et sur les lois générales qui le régissent.

Pour cela nous avons commencé par une série d'études qualitatives préliminaires en prenant pour couples de métaux le cuivre d'une part, et de l'autre le zinc, l'étain, l'aluminium, l'antimoine, le fer, l'argent, l'or, le nickel et le mercure ; ces couples présentaient toutes les variétés possibles de diagrammes thermiques. Ces expériences nous ont permis de nous faire une idée de la nature du phénomène et nous ont guidé vers les cas particuliers favorables aux études quantitatives.

C'est ainsi, pour des raisons que nous développerons dans le courant du mémoire, que nous avons déterminé l'influence de la température en nous servant des alliages hors d'équilibre ayant les compositions suivantes :



Pour suivre le développement du phénomène en fonction du temps nous nous sommes adressés aux couples de métaux suivants, mis en contact par des moyens mécaniques :

Ag-Sb; Cu-Sb; Au-Sb; Au-Pb; Ag-Su; Au-Ag.

Notre étude a pour origine et pour but l'observation de phénomènes qui se produisent entre métaux. Nous avons cherché à nous rendre compte également si les mêmes actions n'auraient pas lieu entre corps non métalliques. Nous étions poussé d'un côté par une curiosité d'ordre théorique, de l'autre par l'espoir d'arriver à rendre nos expériences plus faciles et plus complètes en utilisant des corps transparents. Nos études sur les métaux nous avaient fait conclure à la nécessité d'expériences sur des cristaux uniques; ceux-ci sont plus faciles à obtenir en de grandes dimensions, avec les cristaux non métalliques qu'avec les métaux.

Nous avons énuméré les résultats de quelques expériences sur des poudres de sels comprimées, réservant pour un mémoire ultérieur l'exposé d'ensemble de nos études actuellement en cours sur les cristaux isolés.

Une bibliographie et un historique complets de cette question de l'action mutuelle des solides ont été faits d'abord par Sir Roberts Austen dans son *Bakerian Discourse* (1896) ⁽¹⁾, puis par Desh en 1913 ⁽²⁾. Nous ne les recommandons pas dans l'ensemble, car ils englobent dans leur aperçu, outre la question qui nous occupe, de nombreux phénomènes connexes tels que la diffusion des gaz à travers les métaux ou même des corps poreux comme la porcelaine, la diffusion dans les corps vitreux tels que les verres, etc...

Nous nous sommes strictement limité à l'étude des actions qui se produisent entre corps cristallins, soit cristaux isolés, soit agglomérats de cristaux comme les métaux. Ces corps

⁽¹⁾ *Bulletin Société d'Encouragement*, 1897.

⁽²⁾ *Reports of the British Association*, 1913, pp. 348-372.

pouvant avoir une tension de vapeur observable ou non par les méthodes habituelles.

L'histoire scientifique de cette question précisée de la sorte remonte relativement à peu de temps, mise à part l'histoire de la cémentation au carbone.

Les premières observations un peu détaillées sur l'action mutuelle des corps solides ainsi définis semblent avoir été faites par Spring (1884). Etudiant d'abord l'influence de la pression sur les solides, il essaya de réaliser la fabrication synthétique d'alliages en soumettant à des efforts de quelques milliers d'atmosphères les limailles des métaux constitutants. Il observa ensuite que certains métaux, mis en contact par des surfaces planes très bien polies, puis chauffés à des températures situées au-dessous du point de fusion du plus fusible d'entre eux, se soudaient l'un à l'autre; d'où son mémoire le plus important sur *L'apparition dans les solides des propriétés des liquides et des gaz* ⁽¹⁾.

Quelques années plus tard Sir Roberts Austen (1896) fit une étude quantitative de la diffusion des métaux liquides les uns dans les autres, terminant par des mesures sur la diffusion de l'or solide dans le plomb solide ⁽²⁾. Nous verrons dans un chapitre ultérieur ce qu'il faut en retenir.

En 1909, Masing ⁽³⁾, au laboratoire de Tammann, reprit les expériences de Spring, dans le but de rechercher par l'analyse thermique et la métallographie microscopique, si les alliages obtenus par compression des limailles étaient identiques à ceux obtenus par fusion. Sa conclusion fut que pour les alliages qui ne sont que de simples mélanges, comme zinc-cadmium, tel était bien le cas à la grosseur près des cristaux. Pour ceux qui sont constitués par des combinaisons définies ou des solutions solides, la structure était nettement

⁽¹⁾ *Bulletin Académie Royale de Belgique* (3), 28, pp. 23-94, 1894.

⁽²⁾ *Bakerian Discourse*, loc. cit.

⁽³⁾ *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 62, p. 265.

différente; mais un recuit, effectué au-dessous de la température de fusion de l'alliage le plus fusible qu'on puisse former avec ses éléments, rapprochait la constitution des alliages obtenus par compression de celle des alliages obtenus par fusion. Il montra même la naissance et le développement des solutions solides dans les alliages Pb-Tl obtenus en comprimant des limailles, par l'augmentation progressive de la résistivité électrique de fils fabriqués avec cet alliage.

Par cette même méthode de variation de la résistivité, en 1911, Bruni et Meneghini ⁽¹⁾ montrèrent la formation de solutions solides dans les alliages de cuivre et de nickel.

D'autres essais à visées plus immédiatement industrielles furent faits parallèlement à ces travaux.

En 1899, Arnold et Mac William ⁽²⁾ plaçaient dans une enveloppe cylindrique en fer pur un noyau de fer allié à des éléments spéciaux. Leurs expériences étaient conduites entre 950° et 1.000°. Leur conclusion fut de ranger les corps en deux classes : le charbon, le soufre, le phosphore, le nickel, diffusent dans l'enveloppe extérieure en fer, le nickel sans doute à l'état de sulfure; le manganèse, le silicium, le chrome, l'aluminium, le zinc, l'arsenic, le cuivre, ne diffusent pas. La pénétration maxima obtenue (1/25 d'inch, soit environ 1 mm.) donne une idée de la difficulté de ces expériences.

Desh, dans son rapport en 1913 ⁽³⁾, donne quelques résultats d'expériences faites sur le couple cuivre-zinc à 700°.

En 1914, MM. Guillet et Bernard ⁽⁴⁾, à propos des réserves en cémentation, firent un certain nombre d'expériences qualitatives avec micrographies à l'appui.

Tchjerwsky ⁽⁵⁾, en 1917, réalisa la cémentation du fer par le bore, en se servant de bore amorphe ou de ferro-bore.

⁽¹⁾ *Roma Acad. Lyncei*, 29, 1911, 1^{re} série, 671-674 et 927-931.

⁽²⁾ *Iron and Steel Institute*, 1899, I, p. 621.

⁽³⁾ *Loc. cit.*

⁽⁴⁾ *Revue de Métallurgie*, 1914, pp. 752-765.

⁽⁵⁾ *Iron and Steel Institute*, 1917, I, p. 185.

Giolitti dans son traité de cémentation de l'acier paru depuis la guerre, consacre quelques pages à la cémentation métallique. Sans donner aucun renseignement précis et sans qu'il y ait eu confirmation ultérieure de ses assertions, il déclare qu'on aurait obtenu des résultats pratiques protégés par des brevets pour le Ni, Cr, Mn, Bo, Tu.

Comme utilisation industrielle de ces phénomènes fonctionnent à l'heure actuelle, outre la cémentation au carbone, deux autres procédés ; l'un, dit la sherardization, est la galvanisation du fer par le zinc, l'autre, la calorisation, plus récemment apporté en France (1920), est la cémentation du fer par l'aluminium. Ce dernier procédé avait fait autrefois l'objet de quelques expériences qualitatives de la part de M. H. Le Chatelier.

Tel était l'état de la question au début de mes recherches. Avant de les exposer, je tiens à témoigner ma reconnaissance à mon maître, M. H. Le Chatelier, pour l'appui scientifique et le soutien moral qu'il m'a sans cesse apportés et pour les facilités de tous genres, qu'il m'a fournies dans la réalisation matérielle de mes expériences.

Je remercie M. Guichard, professeur à la Sorbonne, et M. Mauguin, maître de Conférences à la Sorbonne, des nombreux conseils qu'ils m'ont donnés.

Je remercie également MM. P. Laffitte et P. Henry qui, comme élèves de première année à notre laboratoire, m'ont aidé dans l'exécution et la surveillance de beaucoup de mes expériences.

Plan d'ensemble des recherches.

Ainsi qu'on peut déjà s'en rendre compte partiellement, d'après notre introduction historique et comme on le verra mieux au fur et à mesure de notre exposé, les recherches faites jusqu'à ce jour sur les actions mutuelles entre solides

avaient uniquement un caractère qualitatif, et, sauf les travaux de Masing, entrepris méthodiquement dans un but déterminé, étaient pour ainsi dire des observations faites de façon disparate. Une étude méthodique et quantitative de ces actions restait à faire.

Le problème que nous nous étions posé se présentait sous deux faces principales :

1^o L'une presque uniquement pratique, l'étude systématique des phénomènes premiers concourant à la réalisation de la cémentation métallique et des lois générales qui la régissent. Si cette réalisation était possible, en déterminer avec précision les conditions ; si elle était pratiquement impossible à l'heure actuelle, le reconnaître et bien désigner la nature de la difficulté non surmontée.

2^o L'autre d'intérêt surtout théorique, concernant la nature des actions entre corps solides et le transport de matière à travers les réseaux cristallins.

a) Les géologues et les minéralogistes nient complètement ce dernier, car il n'a pas été constaté dans les espèces isomorphes en contact depuis les époques géologiques les plus reculées. Des phénomènes comme la carburation du fer par cémentation seraient dus à la circulation de corps à l'état gazeux ou liquide dans les intervalles séparant les divers cristaux du métal. L'action sur les cristaux individuels ne se ferait pas sans destruction préalable du réseau.

b) Les métallurgistes qui ont beaucoup étudié la carburation du fer par cémentation, comme M. Charpy, sans prendre position dans la question du transport de matière à travers les réseaux, sont d'avis que l'apport de matière à la surface des cristaux ne peut se faire sans intermédiaires gazeux : l'oxyde de carbone ou un gaz carboné quelconque dans le cas du carbone, la vapeur du métal lui-même, par exemple dans le cas du zinc. Une expérience de Sir Roberts Austen (1896), qui avait réalisé la cémentation du fer par le diamant, dans le vide, en assurant toutes les précautions expérimentales que

l'on pouvait prendre à son époque, s'interpréterait par l'imperfection de cette technique.

Le point de vue que nous avons adopté est celui de la première face du problème. Mais chaque fois que nous en avons eu l'occasion, nous avons jugé intéressant de rassembler et de souligner les arguments se présentant pour appuyer ou infirmer les idées théoriques que l'on peut se faire sur la nature intime de ces phénomènes.

La cémentation du fer par les métaux spéciaux qui lui sont souvent alliés dans la pratique, se produit (si elle se produit) à des températures élevées, peut-être très supérieures à 1.000° . A ces températures les expériences précises sont peu commodes. Comme nous l'avons déjà dit, nous avons jugé nécessaire d'aborder la question plus générale de la pénétration mutuelle des métaux à l'état solide, étude qui pouvait conduire à des expériences plus faciles à réaliser, et dont les résultats seraient susceptibles de se généraliser aux cas particuliers ayant un intérêt technique.

Le premier travail à faire était un ensemble d'expériences qualitatives destinées à mettre le phénomène en évidence dans un certain nombre de cas, à bien préciser les conditions dans lesquelles il se produit, en particulier les facteurs ayant sur lui une influence prédominante. Ces conditions devaient en premier lieu être recherchées parmi les suivantes :

1^o Nature des alliages intermédiaires formés par les deux métaux en présence, autrement dit, nature de leur diagramme thermique.

2^o Conditions de contact.

3^o Conditions de température. Il était intéressant de voir à ce propos si la loi de la pénétration dans un métal solide, en fonction de la température, présente une discontinuité quand on traverse le point de fusion de l'autre métal ou de l'un des alliages intermédiaires.

Nous avons laissé de côté les conditions de pression, car les expériences faites par Spring, Tammann, Bridgeman ont

montré que les pressions ayant une influence appréciable sur les propriétés de l'état solide se comptent en milliers d'atmosphères. Nous n'étions pas outillés pour faire intervenir de telles pressions.

Pour commencer les études quantitatives, il fallait d'abord trouver des couples de métaux donnant lieu à des phénomènes nets, simples et importants. Les facteurs mesurables que l'on pouvait ensuite étudier étaient :

1° La température ;

2° Le temps.

Pour que ces études, faites sur un certain nombre de cas particuliers, puissent se généraliser avec quelque chance de succès, il fallait rechercher si les résultats trouvés pouvaient se mettre sous la forme d'expressions mathématiques ayant des interprétations physiques simples ou des allures caractéristiques. De la sorte, si la loi du phénomène se représente par une expression contenant une, deux... n constantes dépendant uniquement des couples de métaux employés, une, deux... n expériences suffiront pour le connaître complètement dans un cas quelconque donné.

Enfin, si pour les couples de métaux considérés l'on arrive à trouver des relations entre ces constantes spécifiques et d'autres propriétés physico-chimiques facilement mesurables, on pourra réduire dans les cas particuliers peut-être jusqu'à zéro le nombre des expériences nécessaires à la détermination quantitative du phénomène, dès qu'on sera arrivé à le réaliser qualitativement.

Pour la facilité et la clarté de l'exposé, nous avons jugé utile de traiter dès le début, dans un chapitre à part, la résolution des principales questions de technique qui se sont présentées.

CHAPITRE PREMIER

Les techniques importantes.

A. — L'OBTENTION DE HAUTES TEMPÉRATURES CONSTANTES PENDANT DE LONGUES DURÉES

Dans la majeure partie des expériences que nous avons eu à faire, il fallait que les corps employés fussent chauffés à des températures situées parfois à peine à dix degrés au-dessous de la fusion de l'un d'entre eux, ou de l'un des alliages susceptibles de se former. Ces expériences étaient de longue durée : des jours et même parfois des mois ; l'on ne pouvait donc rester perpétuellement auprès de l'appareil pour le surveiller.

Nous verrons dans la suite que l'importance du phénomène varie très vite avec la température. Donc, indépendamment de la fusion possible, si les fours se déréglaient accidentellement, les expériences quantitatives parfois en cours depuis plusieurs semaines étaient manquées.

La condition *sine quâ non* de la possibilité de notre travail était la réalisation de thermostats sensibles et surtout d'une fidélité et d'une sécurité parfaites.

1. — *Les thermostats à ébullition de liquides.*

1. *L'étuve à soufre.* — Les premières expériences que nous voulions tenter, celles sur le couple Cu-Zn, devaient se faire aux environs de 400°-410°. Nous avons repris la vieille bouteille à soufre de Sainte-Claire Deville, en opérant dans

un appareil fermé, sous pression réduite, pour pouvoir faire varier à volonté, dans un certain domaine, la température de l'ébullition. Des appareils de ce genre avaient déjà été essayés, pour des expériences de courte durée, mais ces tentatives avaient toutes échoué pour deux raisons :

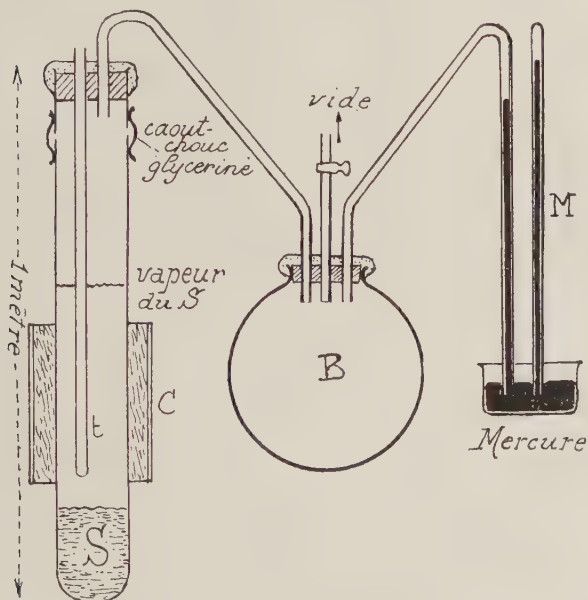


Fig. 1. — Premier modèle de thermostat à vapeur de soufre sous pression variable.

a) Les bris spontanés aux soudures (ces appareils étaient en verre).

b) Les ruptures lors de la transformation allotropique du soufre à l'état solide, soit au refroidissement, soit à l'échauffement.

Telles étaient les deux causes d'accidents qu'il fallait éviter.

Comme nos prédécesseurs, nous avons proscrit les appareils en fer, afin de pouvoir examiner ce qui se passe à l'intérieur, et aussi de crainte que la conductibilité calorifique du

métal ne donne lieu à une propagation de l'échauffement faisant craquer les luts.

Les premiers appareils que nous ayons construits sont représentés dans la figure 1. Un long tube en verre dur de 5 cm. de diamètre ; dans son prolongement une bague en verre de même diamètre, haute de 10 cm., à laquelle est fixée le bouchon luté, d'abord en kaolin recouvert d'amiante silicatée, dans la suite en liège fixé extérieurement par du mastic golaz. Cette bague est reliée au tube par un joint en caoutchouc glycérimé, qui tient très bien les vides de l'ordre de quelques centimètres de mercure. Un ballon B servant de volant pour les petites variations de hauteur du niveau de la vapeur de soufre, dues aux irrégularités inévitables de chauffage. Le manomètre M à mercure. La trompe à eau, que l'on sépare au moyen d'un robinet en verre lorsque l'on a atteint le degré de vide désiré. Le tube T est muni à sa partie inférieure d'un calorifuge en amiante C. Les échantillons à chauffer sont placés dans le tube *t* fermé à sa partie inférieure.

De la sorte on a évité les soudures fragiles en verre. Pour supprimer la deuxième cause d'accidents il faut manier l'appareil de la façon suivante : Faire d'abord un vide plus poussé que celui auquel on a l'intention d'opérer. Chauffer très doucement, pour avoir une ascension lente de la vapeur de soufre dans le tube ; le niveau de cette vapeur doit être amené à 2-3 cm. au-dessus de la limite supérieure du calorifuge afin d'avoir de la stabilité dans le régime d'ébullition. Ajuster la pression à la valeur désirée. A partir de ce moment, l'appareil fonctionne sans accidents à craindre de sa part aussi longtemps que l'on veut.

Pour l'arrêter, éteindre le chauffage ; laisser entrer l'air dans le ballon pour rétablir la pression extérieure. Faire glisser la bague en caoutchouc glycérimé le long du tube et enlever ce dernier ; éteindre le soufre qui s'enflamme à l'orifice en le bouchant avec un tampon d'amiante cardée. Cou-

cher le tube de façon que le soufre ne se solidifie pas en canon, mais avec un niveau libre presque parallèle aux génératrices du cylindre. Ceci fait on pourra recommencer le chauffage suivant le même processus. C'est avec cet appareil que nous avons fait nos expériences sur le couple Cu-Zn. Il a l'inconvénient d'être d'un maniement laborieux et de ne pas être à l'abri des accidents dus à la fragilité du verre vis-à-vis des à-coups de chauffage au voisinage de la température ordinaire.

Aussi, dès l'introduction en France du verre Pyrex, verre dont même les soudures résistent très bien aux chocs mécaniques et thermiques, nous avons cherché à l'utiliser. Le bris spontané des soudures et les accidents de chauffage n'étaient plus à craindre. Restait à disposer l'appareil de manière à éviter ceux dus à la transformation allotropique du soufre, sans avoir à le démonter après chaque chauffe. Des expériences préliminaires faites sur des tubes à essai de divers diamètres où l'on avait laissé le soufre se solidifier en canon ne donnèrent pas de différences avec les autres verres. Mais en employant des ballons à fond rond de 10 cm. de diamètre où le soufre solidifié n'occupait pas un volume supérieur à la demi-sphère, on pouvait les chauffer assez violemment (ce qui n'a pas d'inconvénients avec ce verre) pour former une couche liquide contre la paroi, avant que la transformation ne se soit propagée dans la masse. Cette couche liquide protégeait désormais le ballon. Donc, en remplaçant dans notre appareil le tube T par le dispositif de la figure 2, connu dans le commerce sous le nom de *jaquette thermostatique*, en verre Pyrex, on évitait le démontage final à condition d'avoir la précaution de chauffer brusquement au début, jusqu'à fusion du soufre.

L'appareil ainsi disposé est d'une sécurité et d'une fidélité absolument parfaites. La précision avec laquelle la température obtenue reste constante, dépend de celle avec laquelle on conserve la pression intérieure. Nous ne cherchions pas de

constance meilleure que celle au degré près, c'est-à-dire le centimètre de mercure de pression. C'est celle que l'on obtient dans un appareil laissé dans le laboratoire sans surveillance aucune, une fois le réglage préliminaire terminé.

Nous donnons dans la figure 3 la courbe des températures d'ébullition obtenues en fonction de la pression régnant dans l'appareil. Entre 350° et 325° le soufre commence à se condenser à l'état pâteux sur les parois dans la partie supé-

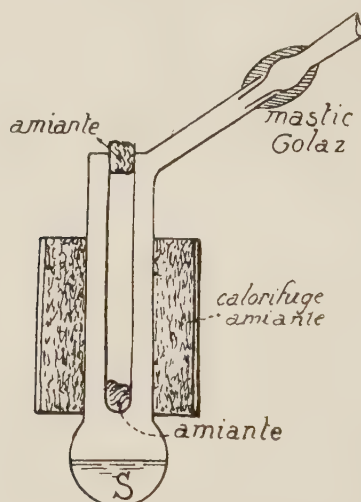


Fig. 2 — Jaquette thermostatique.

rieure du tube et recoule difficilement dans le réservoir du bas. Pour les températures plus basses il reste complètement collé et l'appareil ne peut plus servir.

Pour les très basses pressions il redeviendrait utilisable, théoriquement. Mais la moindre fuite ferait varier la pression dans des proportions relativement considérables ; ceci aurait de plus, vu la forme de la courbe (fig. 3), une influence considérable sur la température d'ébullition. Mieux vaut avoir recours aux autres thermostats.

2. *L'étuve à mercure.* — C'est le même appareil que le précédent ; indifféremment à tube ou à boule, car la question des transformations à l'état solide ne se pose pas. Seul le verre Pyrex en a permis la réalisation à cause des violents soubresauts causés par l'ébullition de ce liquide de grande

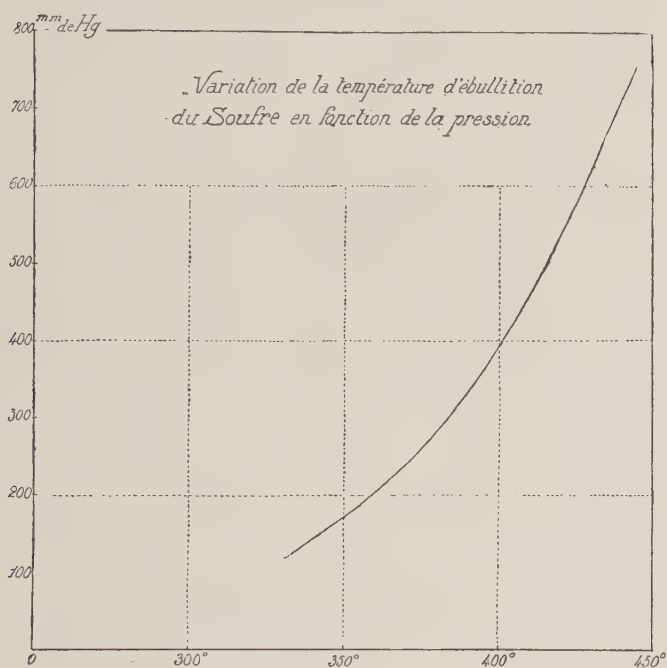


Fig. 3.

densité. Pour les atténuer il est bon de chauffer le vase sur le côté pour que les bulles, au lieu de soulever toute la masse du mercure, glissent le long de la paroi.

Nous donnons dans la figure 4 la courbe des températures en fonction de la pression. Etant donné sa forme, une même variation de pression produit une variation de température moindre que dans le cas précédent.

Là se pose déjà une question que nous n'avons pas signalée

à propos du soufre parce qu'elle n'avait pas dans ce cas une importance susceptible de nous gêner : l'uniformité de répartition de la température. Nous allons y revenir en détail à propos des liquides organiques ; nous ne la signalons que pour indiquer son existence, car dans ce cas la difficulté se résout par un calorifuge approprié. Nous donnons dans la

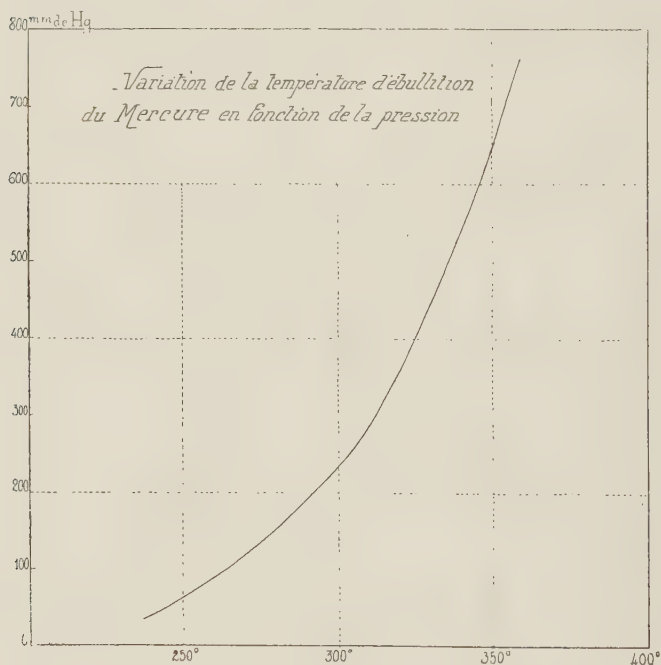


Fig. 4.

figure 5 les deux courbes de répartition des températures, obtenues avec et sans ce calorifuge pour un même niveau de condensation de la vapeur de mercure.

3. *Etuves à liquides organiques.* — Avec les dispositifs que nous venons de décrire, nous pouvions réaliser toutes les températures comprises dans l'intervalle 445°-240°. Pour continuer nos expériences vers les températures plus basses

en employant des appareils fondés sur le même principe, il nous fallait avoir recours à une gamme de liquides organiques préconisés par un certain nombre d'expérimentateurs. Le premier terme de la série est la quinoléine bouillant à $237^{\circ}5$; plus on va vers les basses températures, plus le nombre de liquides proposés est grand.

Là, à moins d'avoir recours à des appareils de dimensions inacceptables, un dispositif de plus s'impose : la récupéra-

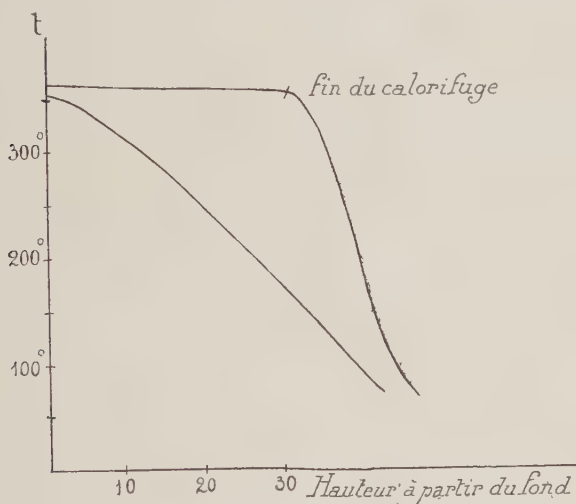


Fig. 5. — Répartition des températures dans le thermostat à vapeur de mercure.

tion des vapeurs par un courant d'eau froide autour des tubes de condensation. Ceci est un gros ennui pour les expériences de longue durée, que l'on est appelé à laisser fonctionner presque sans surveillance. Les canalisations d'eau, en particulier d'eau de Seine, sont sujettes à de forts à-coups de pression : ou bien l'eau risque de s'arrêter pendant l'expérience et l'étuve se vide complètement par distillation du liquide organique, ou bien les caoutchoucs des raccords sautent sous un courant momentanément trop violent. On

amortit ces chocs dans une certaine mesure par une soupape, constituée par un tube latéral plongé dans du mercure, à une profondeur réglable suivant le débit désiré (fig. 6). Malgré cela nous n'avons pu éviter des accidents avec dégâts importants. C'est la raison principale qui nous a fait renoncer à ce système.

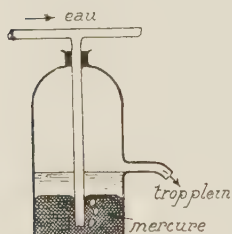


Fig. 6. — Soupape pour à-coups de pression dans les circulations d'eau.

Un deuxième inconvénient est que les corps organiques se décomposent par une ébullition prolongée. Ils se colorent en brun et leur point d'ébullition change progressivement. A titre d'exemple, le nitrobenzène après 24 heures de service tombait de 209° à 168° .

Un dernier écueil très grave et déjà signalé est celui de la répartition des températures. Beaucoup d'appareils (viscosimètres, appareils à mesure de densité de vapeur ou de points critiques, etc.) sont construits en admet-

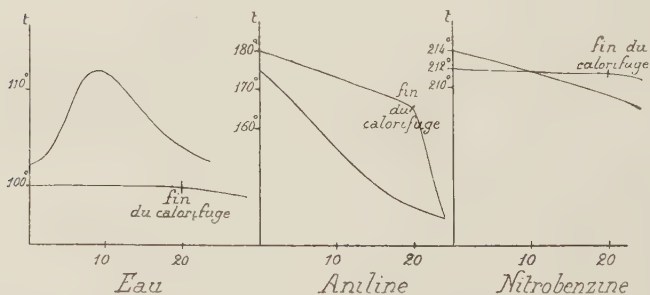


Fig. 7. — Répartition de la température dans quelques thermostats à ébullition de liquides.

tant que toute partie baignée par la vapeur saturée est nécessairement portée au bout d'un certain temps à la température d'ébullition du liquide. C'est entièrement faux.

Nous donnons, dans la figure 7, trois exemples de courbes

de répartition de la température dans une jaquette thermostatique employée successivement sans protection aucune et recouverte d'un calorifuge en amiante, le même dans les trois cas. Le niveau de condensation de la vapeur dans le réfrigérant était le même dans toutes les expériences. L'abscisse de ces courbes est la hauteur comptée à partir du fond du tube laboratoire.

L'on aperçoit aisément la surchauffe dans le cas de l'eau et dans les deux autres cas l'abaissement progressif de température à mesure que l'on s'élève dans la partie baignée par la vapeur; cet abaissement n'est pas toujours supprimé par l'usage du calorifuge.

Ce phénomène est dû sans nul doute au rayonnement, plus ou moins facile à travers la vapeur, de la chaleur qu'elle apporte à l'enceinte. Toutes autres choses égales, ce rayonnement dépend :

a) De la différence de température entre l'intérieur et l'extérieur, élevée à la puissance 4^e, d'après la loi de Stéfán.

b) Des propriétés intrinsèques de la vapeur.

I. Sa perméabilité au rayonnement; autrement dit son spectre d'absorption : c'est le facteur de conservation de la chaleur.

II. Sa chaleur latente de condensation; c'est le facteur d'apport de la chaleur.

En effet ce phénomène est notable surtout pour les liquides à points d'ébullition élevés; mais il dépend nettement de la nature du liquide. Pour le soufre il est à peu près inexistant, peut-être à cause de l'opacité des vapeurs; le mercure et le nitrobenzène, à vapeurs incolores, donnent des résultats moins bons que le soufre, meilleurs que l'aniline qui bout cependant à plus basse température. Certains liquides sont pour cette raison plus ou moins aptes à la thermostatique. Nous n'en avons pas fait l'étude systématique, ayant dû renoncer à ce procédé pour les raisons exposées plus haut;

mais elle devra être faite par toute personne qui s'en servirait pour obtenir des enceintes à température uniforme.

4. *Températures supérieures à 445°.* — Les auteurs qui se sont servis d'appareils à ébullition de zinc ou de cadmium semblent indiquer que l'effet dont nous venons de parler s'accroît rapidement. De plus l'on doit être gêné par l'oxydabilité de ces métaux et par le fait que même en faisant varier la pression, on obtiendra difficilement une gamme ininterrompue de températures. Enfin, à cause de la fusibilité, il faudrait renoncer aux appareils en verre.

Pour toutes ces raisons, nous n'avons conservé que l'usage des étuves à mercure et à soufre, faisant appel pour les autres températures aux thermostats pour fours électriques. C'est avec regret que nous n'avons pu généraliser la méthode des ébullitions de liquides, car les appareils fondés sur ce principe sont d'une facilité de maniement et d'une sécurité de fonctionnement que nous n'avons pas rencontrées ailleurs.

II. — *Le réglage des fours électriques à résistance.*

Les régulateurs pour fours électriques sont généralement⁽¹⁾ des thermomètres à dilatation de liquides, dont le réservoir est placé dans le four. Quand la température s'élève trop, un index de mercure poussé dans un tube vient fermer un contact électrique entre pointes de platine ; le courant établi actionne un relai qui met une résistance supplémentaire en série sur le circuit du four. Quand la température s'abaisse, le phénomène inverse se produit.

Si la température à régler est supérieure à 357°, celle de l'ébullition du mercure, il faut remplacer, dans les réservoirs des thermomètres, le liquide par l'air.

⁽¹⁾ Il a été construit des thermostats fondés sur le maintien à une valeur constante de la résistance électrique des spires chauffantes. Ce sont ces spires qui servent de thermomètre.

L'influence des variations de la pression atmosphérique qui était nulle dans le cas précédent, devient importante à cause de la compressibilité de l'air. Il est nécessaire de l'éliminer.

Un thermostat, monté dans ce but, a été utilisé depuis 1915 au National Physical Laboratory, de Teddington, par Haughton et Hanson (¹). Nous avons décidé de l'essayer. Nous en donnons le schéma dans la figure 8.

a) Sur un réservoir à air en forme de doigt de gant, R, est

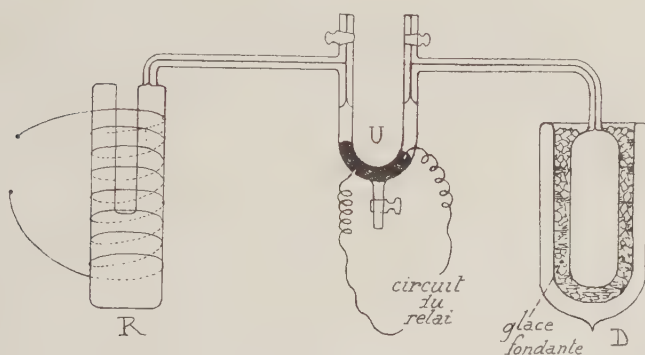


Fig. 8. — Schéma du thermostat de Haughton et Hanson.

enroulée directement la spirale chauffante du four. Le corps est placé dans le fond de la cavité centrale.

b) Ce réservoir est relié par un capillaire à un tube en U muni de trois robinets, qui contient l'index de mercure et les deux contacts en platine. Le robinet du bas sert à remplacer le mercure sans avoir à démonter l'appareil ; les deux autres sont laissés ouverts pendant la mise en marche du four et fermés lorsqu'on a atteint le régime de température désiré. Ce tube en U doit être de diamètre relativement gros (5 à 10 mm.) car, à mesure que le mercure se salit par les étincelles de rupture, il a une tendance à coller aux parois de

(¹) Institute of Metals, 17 septembre 1915 et 19 septembre 1917.

verre ; dans un tube capillaire le réglage serait complètement arrêté ; dans un tube de gros diamètre, l'appareil fonctionne encore par simple déformation du ménisque.

La quantité de mercure et la position des pointes de platine sont choisies de façon qu'en cas de rupture du réservoir R, ce contact soit fermé dans la position du maximum de résistance électrique dans le circuit principal, une température trop basse amène généralement moins d'accidents qu'une température trop élevée.

L'espace libre au-dessus du mercure doit être suffisant pour que, en cas d'arrêt accidentel du chauffage, il ne soit pas aspiré dans le réservoir chaud. Les espaces nuisibles en sont augmentés ; mais la sécurité doit primer toute autre considération.

c) La deuxième branche du tube en U est reliée par un capillaire à une capacité close maintenue à température constante (dans un Dewar rempli de glace fondante) ce qui donne une pression antagoniste invariable.

Cet appareil semble avoir donné de très bons résultats à ses auteurs dans les conditions où ils l'ont employé. Ayant eu avec lui des déboires nous en avons repris l'étude point par point.

1. *Influence de la forme du four et du réservoir.* — En principe, si l'intensité de courant passant dans le four gardait une valeur constante, et si les pertes par rayonnement étaient invariables, la température resterait constante sans qu'il soit besoin d'aucun régulateur. En réalité, par suite des instabilités inévitables de ces deux facteurs ce régime idéal est impossible. On règle l'intensité à une valeur légèrement supérieure à celle qui correspondrait au régime désiré et lorsque la température tend à devenir trop élevée, un dispositif quelconque, par exemple celui que nous avons adopté, fait passer brusquement cette intensité à une valeur légèrement trop faible. Et ainsi de suite. La régulation ainsi comprise est une perpétuelle oscillation dans un intervalle

de température aussi restreint que possible. Si la différence entre l'intensité moyenne de régime et les intensités employées est extrêmement petite, en utilisant le réservoir R de la figure 8, en forme de doigt de gant et avec enroulement directement sur lui, le tout placé dans une enceinte très bien isolée thermiquement, nous aurons le résultat suivant : en supposant qu'au début le réservoir soit à la température de régime et le four au chauffage maximum, la température augmentera légèrement près de la paroi externe du réservoir ; l'excès de température étant faible, se propagera lentement dans la masse d'air et le relai basculera avant que le corps, placé au centre du réservoir, n'ait été atteint par cette vague de chaleur. Et ainsi de suite.

Dans les circonstances où nous opérons, nous étions obligés de donner à cet intervalle d'intensité une valeur assez importante, 10 o/o de l'intensité totale, pour deux raisons, les variations de température de la salle et le défaut de constance dans la force électromotrice du secteur : il fallait que pour les conditions les plus défavorables, l'intensité maxima soit toujours trop forte et l'intensité minima toujours trop faible. De ce fait il se produisait des vagues de chaleur ou de froid trop intenses, qui se propageaient jusqu'au corps que nous chauffions. L'ensemble R avait une capacité calorifique trop faible. Il faut donc, par la construction du four, donner à cette partie centrale, bien isolée thermiquement, une capacité calorifique en rapport avec l'intervalle d'intensité électrique adopté, ceci pour que l'échauffement soit aussi lent que possible ; il ne faut pas enrouler le four directement sur le réservoir, mais sur un tube de conductibilité calorifique relativement bonne destiné à servir de volant thermique. Cet ensemble doit être alors très bien isolé. Il est difficile de donner des chiffres dans un problème aussi complexe, nous pouvons seulement dire que nous avons obtenu des résultats satisfaisants avec un tube en terre réfractaire de 5 mm. de paroi et 35 mm. de diamètre inté-

térieur. Dans ces conditions l'expérience nous a montré qu'il était inutile de se servir d'un réservoir en forme de doigt de gant (qui restreint de façon gênante l'espace chauffé utilisable) un simple réservoir cylindrique de 30 mm. de diamètre, 100 mm. de long placé à côté du corps donnait d'excellents résultats. Nous avons employé avec un égal succès les réservoirs en silice transparente et ceux en porcelaine vernissée. Nos expériences n'ont pas dépassé 1.100°.

Un dispositif, séduisant au premier abord et qui a d'ailleurs son domaine d'emploi serait le suivant :

Supposons que nous ayons un autre four en série avec le premier et du même type de construction : l'intensité qui le traverse est la même, les variations de rayonnement les mêmes. Si l'on place dans ce four le réservoir du régulateur, l'autre sera contrôlé du même coup.

Ce procédé peut rendre des services : en calculant le four adjoint de façon que sa température ne dépasse jamais 600° on pourra se servir toujours de réservoirs en verre, et même l'utiliser pour régler des fours à des températures auxquelles aucun réservoir ne résisterait.

Outre la dépense d'énergie supplémentaire, il a des inconvénients. Si (et tel était le cas dans nos expériences) l'on a besoin de temps en temps d'ouvrir le four pour retirer un échantillon et le remplacer par un autre, on n'arrive pas à le refermer exactement comme auparavant. Les relations de rayonnement sont changées et le four laboratoire se règle de lui-même à une température différente de la précédente, ce qui occasionne des accidents d'expérience. Nous avons reconnu que le maximum de sécurité était obtenu quand le corps chauffé était aussi voisin que possible du réservoir R.

Cette question une fois résolue, l'appareil essayé nous donnait de bons résultats pour les expériences de durée relativement courte, quelques heures au plus. Dès qu'il fallait le laisser un jour sans surveillance, nous constatons des

déréglements de nos températures. Nous sommes arrivé à reconnaître qu'ils étaient dus aux deux causes suivantes :

1° L'influence des variations de température de la salle sur les autres parties de l'appareil ;

2° Les variations de voltage du secteur.

Elles ne sont pas signalées par les auteurs anglais, sans doute parce qu'elles n'existaient pas dans leur laboratoire.

2. *Influence de la température de la salle.* — Nous avons proscrit l'usage de la glace fondante dans le Dewar D, l'appareil étant destiné à rester trop longtemps sans surveillance. Nous l'avons remplacée par de l'eau à la température moyenne de la salle. La température de cette eau suivait très lentement les variations de celle de la salle : très nettement cependant, surtout en hiver pendant la nuit et les jours de fêtes, où le chauffage du laboratoire était arrêté 1 degré d'augmentation de température de l'eau occasionnait une augmentation de 10° de celle du four à 1000°, par suite de l'accroissement de la pression antagoniste.

Nous avons soumis en même temps à l'expérience un autre appareil où le tube en U et le réservoir D étaient remplacés par le dispositif de la figure 9 ; la deuxième branche du tube en U et la colonne de mercure ont la hauteur barométrique ; on a le vide au-dessus du niveau libre du mercure, l'influence de la pression extérieure est donc éliminée. La branche raccordée au réservoir R peut être capillaire, mais doit avoir une hauteur suffisante pour qu'en cas d'arrêt du chauffage le mercure ne soit pas aspiré dans le réservoir chaud. Cet appareil est un peu moins sensible aux changements de température de la salle et donne des variations en sens contraire, sans doute à cause de la dilatation de la colonne de mercure et de l'air contenu dans l'espace nuisible.

Si dans le dispositif à capacité close on produit dans la salle une variation de température assez brusque pour que

l'eau du Dewar ne soit pas influencée mais seuls le four et le tube en U, on obtient le même résultat que dans le cas précédent : une augmentation de la température du four pour une diminution de celle de la salle. C'est l'influence cette fois prépondérante des espaces nuisibles.

Pour éliminer complètement ces perturbations, nous avons construit un appareil mixte, c'est-à-dire du type de la figure 9

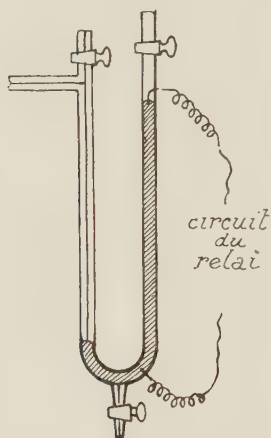


Fig. 9. — Rupteur du relai de notre thermostat.

où la colonne de mercure n'a pas la hauteur barométrique et où la dilatation de l'air emprisonné au-dessus de la surface libre du mercure compense celle du mercure et de l'espace nuisible. Nous pensions pouvoir déterminer une fois pour toutes par le calcul la hauteur à adopter, mais nous avons constaté qu'elle dépendait d'autres conditions que les dimensions du tube en U, sans doute de la capacité du réservoir R, et de la température à laquelle il est porté. Force est de disposer le long de la branche de droite

un certain nombre de contacts en platine et de régler par tâtonnements au moyen du robinet supérieur la quantité d'air et le meilleur contact à choisir pour la température de l'expérience projetée.

Dans nos expériences entre 600° et 800° la hauteur était de 600 mm. On a une latitude assez grande pour le réglage qui nous a donné une compensation absolument satisfaisante.

3. *Influence des variations de voltage du secteur.* — L'influence de ces variations sur un four qui n'aurait pas de régulateur est évidente. D'autre part nous avons déjà signalé cette cause qui oblige à augmenter la différence entre les deux intensités employées avec un régulateur et contraint à

certaines précautions pour éviter les oscillations de température de courtes périodes. Mais, même ces mesures étant prises, l'on conçoit qu'un régime de chauffage constitué par une longue durée d'une intensité à peine supérieure à l'intensité optima suivie d'une courte période d'une intensité nettement trop basse, pourra donner, malgré le réservoir à air, une température résultante différente d'un régime constitué par un long chauffage avec une intensité à peine inférieure à celle qu'il faudrait, suivi d'une courte pointe nettement trop forte. Ce sont les régimes correspondant aux vol-

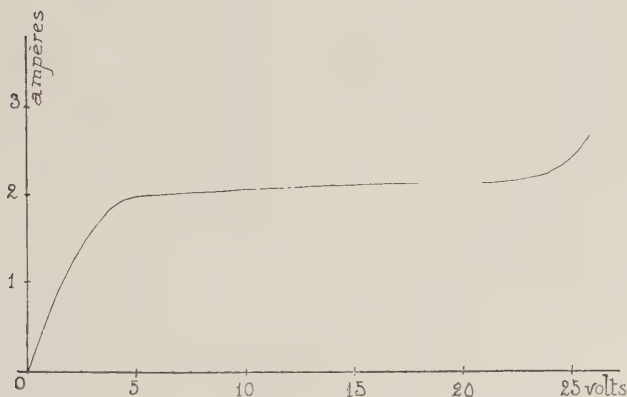


Fig. 10. — Caractéristique des résistances en fer dans l'hydrogène.

tages extrêmes du secteur. Ces perturbations se produisent en effet ; il faut supprimer les variations de voltage de ce secteur ou tout au moins les atténuer jusqu'à un point donné.

M. Garvin ⁽¹⁾ a employé comme régulateur d'intensité, sans autre dispositif thermostatique, des résistances de fer dans l'hydrogène, telles qu'elles étaient utilisées dans les lampes Nernst pour éviter l'instabilité de régime due à la

(1) *Bulletin de la Société de physique*, 1922.

diminution de résistance électrique du filament à température croissante. Ces résistances donnent une courbe de l'intensité en fonction du voltage, représentée par la figure 10, et caractérisée par le fait que quand ce voltage varie de 7 à 21 volts, l'intensité varie de 2 ampères à 2,2. Il y a donc un palier très marqué dû à la transformation allotropique du fer α en fer γ .

En supposant en première approximation que ce palier soit absolument horizontal, si l'on met une de ces lampes en série avec un four en réglant le circuit de manière qu'il y ait 14 volts aux bornes de cette lampe, le voltage du secteur pourra varier de 7 volts en plus ou en moins sans qu'il se produise la moindre variation d'intensité.

En réalité le palier de la courbe n'est pas absolument horizontal puisque l'intensité varie de 2 A. à 2,2 A. Nous avons constaté expérimentalement et expliqué par le calcul que si l'on met une telle lampe en série avec un four il se produit un partage des variations du voltage entre le four et la lampe, partage qui dépend du rapport entre la f. e. m. aux bornes de la lampe et la f. e. m. répartie sur le reste du circuit. Ainsi, utilisée sur le secteur de 110 volts elle n'absorbe que la moitié des variations de voltage. En faisant la discussion complète du problème on constate que lorsque la proportion de ces lampes dans le circuit augmente, les variations d'intensité consécutives à celles du voltage diminuent mais ne deviennent jamais nulles. Dans la pratique, avec le thermostat que nous employions, une constance à 3 ou 5 o/o près de la f. e. m. aux bornes du four nous suffisait. Un calcul élémentaire et la connaissance des irrégularités du secteur Parisien (environ 20 o/o) nous ont montré qu'avec des batteries de deux de ces lampes en série, nous obtiendrions la régularité désirée. L'expérience en tous points a confirmé nos conclusions.

La figure 11 donne le schéma du montage électrique à employer. L est la batterie de lampes, R et R' des rhéostats

de réglage respectivement en série et en dérivation avec le four F, r et r' des petites résistances qui sont alternativement court-circuitées par la bascule du relai et déterminées de façon à changer l'intensité I dans le four de la quantité désirée sans altérer la valeur de la résistance du circuit total extérieur aux lampes.

Pour mettre en marche les fours on règle R et R' de manière à obtenir en I l'intensité désirée et en V la valeur

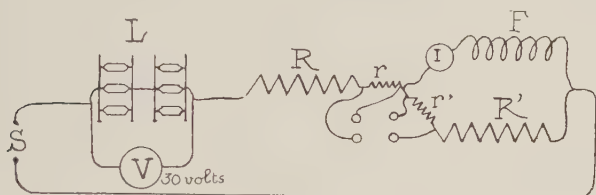


Fig. 11. — Schéma du montage électrique du four, avec résistances en fer dans l'hydrogène comme palliatif aux variations de tension du secteur de distribution d'électricité.

30 volts au moment du voltage moyen du secteur. Le reste du thermostat se manie comme auparavant. Il suffit, tous les quelques jours, de réajuster R et R' à cause du vieillissement des lampes.

Après les modifications que nous avons décrites aux paragraphes 1, 2 et 3 nous avons obtenu avec notre thermostat un réglage des températures jusqu'à 1.100° à 1 o/o près pendant des expériences qui duraient jusqu'à un mois. Ce résultat nous suffisait étant donné l'importance des perturbations d'autres natures que nous décrirons dans la suite.

B. — LES TROMPES A VAPEUR DE MERCURE, FONCTIONNANT AVEC VIDE PRÉLIMINAIRE PEU AVANCÉ

Nos premières expériences tentées avec plein succès sur le couple de métaux cuivre-zinc, avaient été faites en tubes de verre scellés, préalablement évacués d'air jusqu'à un degré de

vide inférieur au $1/1.000$ de mm. de Hg au moyen d'une pompe de Gaëde à tambour de porcelaine. A la suite d'une avarie survenue à cette dernière, ne pouvant la remettre en état faute de relations avec le constructeur, nous nous étions contenté de faire dans nos tubes le vide de la trompe à eau, les trompes à chute de mercure ayant un débit trop faible, ce qui retardait considérablement nos expériences.

Nous eûmes alors dans nos expériences une suite d'échecs que nous finîmes par localiser dans cette cause ; il fallait que, dans certains cas tout au moins, nos expériences fussent faites en tubes scellés évacués au $1/1.000$ de mm. de Hg.

Nous nous sommes adressé aux trompes à vapeur de mercure, inventées par Gaëde et Langmuir et dont l'existence commençait à se faire connaître en France. D'après le mémoire de Langmuir ⁽¹⁾ nous fîmes construire quelques-uns de ces appareils dont le schéma est donné dans la figure 12. Un réservoir R contient une mince couche de mercure. Ce réservoir chauffé constitue le générateur de vapeur de mercure. Cette vapeur monte dans le tube T, passe à travers l'ajutage A, se condense le long des parois du tube B qui est refroidi par un courant d'eau froide, retombe en C et de là dans le réservoir R par un col de cygne. On fait un vide préliminaire par le tube D et le vide final est obtenu dans les récipients reliés à la canalisation E.

Ces appareils sont en verre Pyrex. La forme des ajutages était dite à peu près indifférente ; le vide préliminaire nécessaire à l'obtention des vides finals des tubes à rayons X, était de $1/20$ de mm. de Hg environ. En combinant deux de ces appareils, de manière que le vide final de l'un soit le vide préliminaire de l'autre, on pouvait opérer avec un vide préliminaire de 20 mm.

Effectivement un appareil ainsi compris nous donna d'abord satisfaction avec le vide préliminaire de la trompe à

(1) *Journ. of the Franklin Institute*, déc. 1916.

eau. Au bout d'un certain temps, nous eûmes des échecs, dont nous trouvâmes la cause dans le vide obtenu avec la trompe à eau, qui, par suite de la chaleur (on était en juin 1921) descendait au-dessous de 30 mm. de Hg.

Forcé nous fut de faire de la question une étude méthodique en prenant successivement les trois facteurs suivants

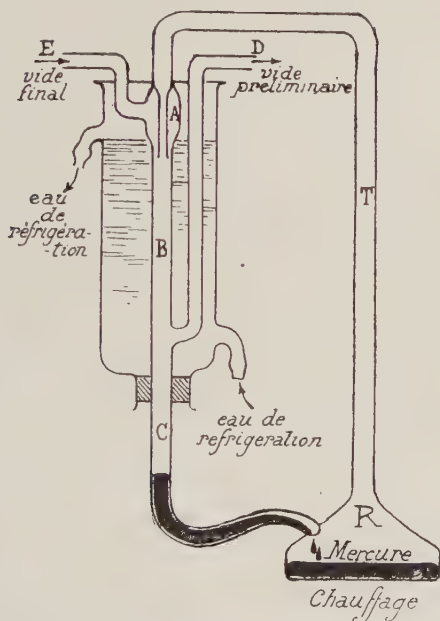


Fig. 12. — Schéma de la trompe à vapeur de mercure.

auxquels nous avons reconnu une influence prépondérante :

1. Le débit de vapeur de mercure.
2. Le vide préliminaire.
3. La forme de l'ajutage de la trompe.

1° Le débit de vapeur de mercure est fonction de l'intensité avec laquelle on chauffe le réservoir R. Cette intensité se mesure par la hauteur à laquelle s'élève la colonne du mer-

cure condensé dans le tube C au-dessus du col de cygne. Quand cette hauteur varie de zéro à une certaine valeur optima, le vide final obtenu va en s'améliorant. Si l'on dépasse ce débit, le vide final s'altère par suite du reflux de la vapeur de mercure vers la canalisation E. Ce dernier phénomène est d'autant plus marqué que le vide préliminaire est meilleur ; quand il est de l'ordre du $1/50$ de mm., le vide obtenu en E peut lui être inférieur.

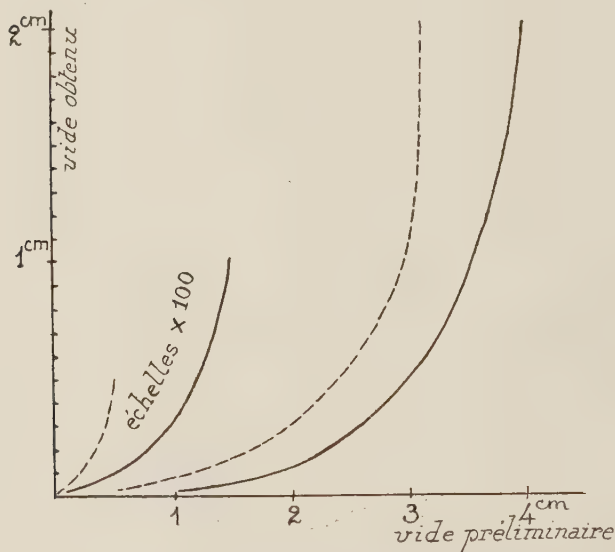


Fig. 13. — Caractéristique du vide obtenu avec les trompes à vapeur de mercure, en fonction du vide préliminaire.

Pour des vides préliminaires de l'ordre de la fraction de mm. de Hg, la hauteur optima dans le tube C est de 2 à 3 cm. ; pour les vides de 4 cm. de mercure de l'ordre de 10 à 12 cm.

2° La courbe représentant les variations du vide final obtenu en fonction du vide préliminaire est donnée dans la figure 13. On voit qu'il varie rapidement avec celui-ci. Nous

donnons sur ce dessin le résultat des essais faits avec deux trompes fabriquées en même temps et qui, à vue d'œil, paraissaient identiques. On voit que pour les bons vides préliminaires la forme de l'ajutage n'a pas d'influence sur le vide final, ainsi que l'indique Langmuir; mais, pour les vides préliminaires supérieurs au mm., cette influence est très importante même pour de petites différences dans la fabrication. Dans toutes ces expériences, le vide final était mesuré avec une jauge de MacLeod donnant le $1/1.000$ mm.

3° La forme de l'ajutage le plus général serait difficile à définir numériquement. Pour rester dans des dispositions faciles à mesurer et à construire, nous nous sommes borné à considérer ceux formés par deux tubes cylindriques de diamètres différents, pénétrant l'un dans l'autre sur une certaine longueur. Nous avons de la sorte trois variables numériques à notre disposition :

- a) L'enfoncement des tubes l'un dans l'autre.
- b) La différence relative de diamètre des deux tubes.
- c) La valeur absolue du diamètre de ces tubes.

Nous pouvons à peu près résumer le résultat de notre étude de la façon suivante :

a) Si le tube fin n'est pas assez enfoncé dans l'autre il y a une tendance de la vapeur de mercure à refouler vers le tube à évacuer. S'il est trop enfoncé les résultats deviennent mauvais, sans doute à cause d'une résistance de frottement. La valeur optima de la profondeur semble être celle du diamètre du tube intérieur.

b) Même remarque pour les différences relatives de diamètre. Si elles sont trop grandes, le mercure reflue vers la canalisation à évacuer; si elles sont trop petites il y a des frictions retardatrices. L'espace annulaire doit avoir pour épaisseur environ le $1/5$ du diamètre du petit tube.

c) En ce qui concerne le diamètre absolu des tubes, d'après la théorie de la circulation des gaz raréfiés dans les canalisations, celles-ci doivent être d'un diamètre d'autant plus

gros que le vide préliminaire est meilleur ; le débit de la trompe en sera augmenté. Pour les vides préliminaires de l'ordre du $1/50$ de mm. on peut prendre facilement 2 cm. de diamètre pour le tube le plus fin.

Pour le vide préliminaire des trompes à eau nous avons adopté 5 mm.

Nous n'avons étudié que des ajutages faits avec des tubes cylindriques, il est donc possible que d'autres formes plus compliquées donnent pour les mauvais vides préliminaires de meilleurs résultats que ceux que nous avons obtenus.

Aucune des formes d'ajutages étudiées par nous n'ayant donné un vide meilleur que le 1 mm. pour 2 cm. de vide préliminaire, nous avons cherché à faire le plan de trompes doubles, c'est-à-dire de deux ajutages fonctionnant en série l'un sur l'autre mais montés sur un même réservoir de façon à n'avoir qu'un chauffage à régler. Pour obtenir dans l'ajutage côté bon vide un débit de vapeur optimum réglé automatiquement lorsqu'il est également optimum dans l'autre ajutage, nous avons donné au tube intérieur de l'ajutage bon vide la forme conique représentée dans la figure 14 et destinée à réduire la vitesse de la vapeur d'une quantité facile à calculer d'après le rapport des sections à l'entrée et à la sortie.

Nous avons construit deux trompes différant seulement par leur second ajutage et dont les cotes sont données dans la figure 14.

La première, où le débit est calculé de façon à être le même dans les deux branches nous donne un vide de $1/1000$ mm. de mercure pour un vide préliminaire de 38 mm. de Hg. L'autre, où le débit est nettement diminué dans la seconde branche, donne ce vide pour 20 mm. de vide préliminaire ; mais d'après la grosseur de la bulle d'air restant renfermée dans le haut de la jauge de MacLeod au moment de la mesure, il semble que, dans des conditions identiques, ce vide obtenu soit meilleur avec celle-ci qu'avec la première ;

sans doute à cause de la possibilité d'avoir des canalisations de plus gros diamètre.

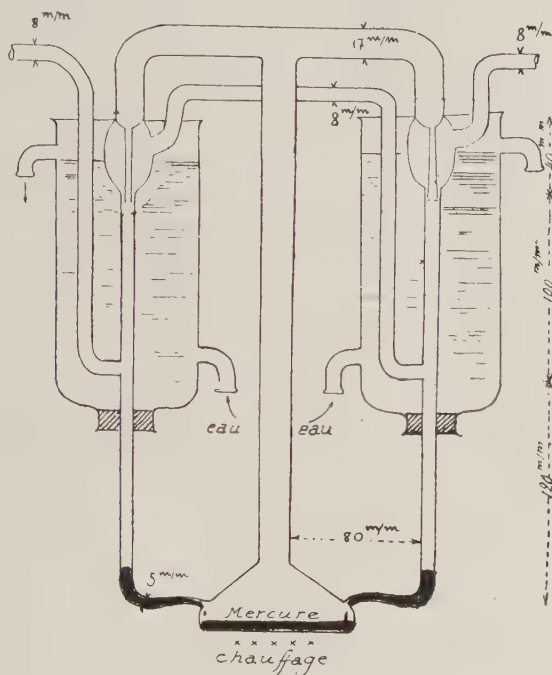


Fig. 14. — Plan schématique de la trompe double à vapeur de mercure.

Cotes des ajutages

1 ^{re} trompe		2 ^e trompe	
1) Côté bon vide		1) Côté bon vide	
Ajutage conique		Ajutage conique	
Diamètre intérieur du tube d'arrivée . . .	en haut.	3 mm.	1 mm.
	en bas.	4 mm.	10 mm.
Entrée dans le gros tube . . .	5 mm.	5 mm.	5 mm.
Épaisseur annulaire.	1 mm.	1 mm.	1 mm.
2) Côté vide préliminaire		2) Côté vide préliminaire	
Ajutage cylindrique		Ajutage cylindrique	
Diamètre intérieur	3 mm.	le même que l'autre trompe	
Entrée dans le gros tube	5 mm.		
Épaisseur annulaire.	1 mm.		

En ce qui nous concerne, la première répondait mieux à nos besoins, étant donné que le vide fourni par la trompe à eau peut être plus mauvais que 20 mm. Mais, pour les per-

sonnes qui seraient sûres de leur vide préliminaire et qui voudraient des vides finals très poussés, il peut y avoir avantage à employer la seconde, ou une trompe dont le second ajoutage aurait une forme intermédiaire.

Faisons remarquer avant de terminer, que, dans certains cas, l'on peut désirer recueillir les gaz dégagés par une réaction chimique, dans une capacité préalablement vidée avec cette trompe. Entre la trompe à eau et celle à mercure l'on peut disposer un flacon dont le fond est constitué par du mercure qu'on déplace à volonté par un vase communicant situé plus ou moins haut. Avant l'opération on fermera la communication avec la trompe à eau et l'on entretiendra le vide préliminaire au fur et à mesure du dégagement de gaz en abaissant le fond de mercure du flacon. Pour recueillir une grande quantité de gaz sous un faible volume et même pour que cette opération soit praticable, il y a avantage à ce que la trompe à mercure fonctionne sous le vide préliminaire le plus mauvais possible ; réalisable à 38 mm. de vide préliminaire, elle nous paraît impossible à 1/50 de mm.

D'où un intérêt supplémentaire de ces trompes fonctionnant sous un mauvais vide préliminaire.

CHAPITRE II

Expériences qualitatives.

COUPLE CUIVRE-ZINC

Nous allons insister spécialement sur cet exemple, afin de montrer le genre de difficultés que l'on rencontre dans l'étude de ce phénomène ; nous nous contenterons pour les autres cas de donner les résultats saillants.

Au début, cherchant avant tout à réaliser des expériences positives, nous avons choisi ce couple comme particulièrement favorable. Le cuivre et le zinc donnent plusieurs alliages homogènes intermédiaires ; il y a du côté du cuivre une solution solide limite α très accentuée. Le schéma du diagramme thermique est donné dans la figure 15. Si la pénétration mutuelle se fait par réaction chimique ou diffusion dans des solutions solides, elle aura ces deux possibilités en plus du processus qui serait commun à tous les métaux.

De plus, dans les alliages α préparés par fusion, l'on n'observe jamais à l'examen microscopique, des solutions solides non homogènes comme dans le bronze d'étain. Ceci indique (mise à part l'hypothèse d'une surfusion) que la durée du refroidissement suffit pour permettre l'homogénéisation des couches successives de composition variable, déposées sur les premiers cristaux formés. Le zinc doit être *très* mobile dans ces alliages.

Enfin, comme le zinc bout vers 900° , sa tension de vapeur

est certainement l'une des plus fortes parmi celles des métaux. Cette circonstance doit pouvoir pallier aux imperfections possibles des contacts entre les deux métaux.

1. *Expériences préliminaires et tâtonnements relatifs aux contacts.* — Nous avons préparé nos premiers échan-

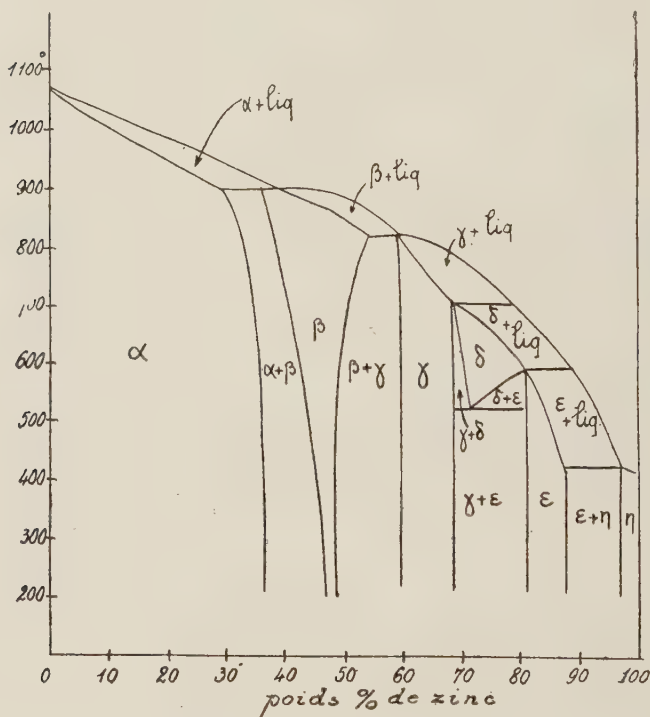


Fig. 15. — Diagramme thermique du couple cuivre-zinc.

tillons de la manière suivante : dans une lingotière cylindrique de 5 mm. de diamètre nous avons coulé :

- a) Du cuivre pur ;
- b) Du laiton α homogène ;
- c) Du laiton β homogène ;
- d) Du laiton γ homogène.

Nous avons découpé des petits cylindres hauts d'environ 1 cm. et les avons sciés en deux parties égales suivant la lon-

gueur ; le laiton γ dur et fragile s'est heureusement brisé de lui-même. Nous avons poli les faces planes ainsi obtenues jusqu'au poli spéculaire.

Dans un petit tube à essai en verre de 6 mm. de diamètre intérieur nous avons fondu du zinc à la flamme d'un bec Bunsen ; à la surface libre nous mettions une couche de chlorure de zinc fondu pour servir de décapant. A une température aussi peu supérieure que possible à celle du point de fusion du métal, nous avons plongé les demi-cylindres de laiton, à travers la couche de décapant, dans le zinc, de manière à les recouvrir complètement et nous avons refroidi rapidement en retirant le verre de la flamme. Après complet refroidissement nous avons brisé les tubes en verre ; nous avons dégagé à la lime les bases des cylindres, nous les avons polies et regardées au microscope. Le contact était excellent : entre le zinc et l'autre métal on apercevait une couche extrêmement mince d'un alliage intermédiaire. L'un des cylindres de chaque type a été gardé comme témoin et les échantillons placés dans un tube de verre que nous avons scellé après y avoir fait à la pompe de Gaede à tambour le vide du 1/1.000 de mm. de Hg, mesuré à la jauge de Mac Leod. Le tube a été mis dans le thermostat à vapeur de soufre et chauffé pendant 43 heures à 400°.

Après ce traitement nous avons poli et examiné la section de ces échantillons. Chacun révélait une pénétration importante.

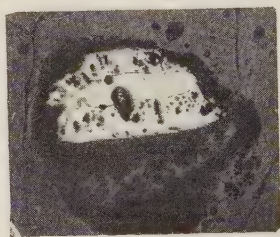
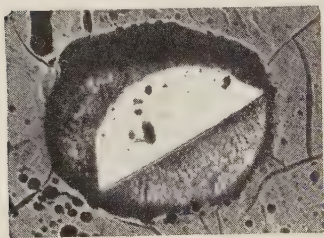
Dans le cuivre elle était environ de 1 mm. Il y avait différentes zones paraissant toutes homogènes.

Dans le laiton α l'on observait à peu près le même résultat.

Dans β la pénétration semblait être plus importante encore et uniquement constituée d'alliage blanc de laiton γ (étant donné sa fragilité au polissage).

Dans γ la pénétration semblait avoir gagné tout l'échantillon et être constituée par du laiton ϵ , plus riche en zinc et moins fragile (Voir Photographies 16 et 17).

Pour étudier plus facilement le phénomène, des expériences de plus longue durée furent décidées. Nous craignons, si nous avions conservé la même technique de contacts d'être amené à des dimensions d'échantillons exagérées. Nous avons essayé d'assurer le contact entre deux cylindres de cuivre et de zinc, par une de leurs bases. Pour cela, nous avons poli l'extrémité d'un cylindre de cuivre et l'avons trempée dans un tube de verre rempli comme précédemment de zinc fondu recouvert de décapant. Tout le zinc qui dépassait le plan de base a été enlevé à la lime, afin que



Première expérience sur le couple Cu-Zn.

Fig. 16. — Section d'un demi-cylindre de cuivre enrobé dans du zinc par coulée. Le tout inclus dans la gomme laque. $\times 5$.

Fig. 17. — Le même chauffé deux jours à 400° . Noyau de cuivre entouré de laiton γ , ε et η . $\times 5$.

le contact n'ait lieu que par cette dernière. Nous avons poli une petite surface plane parallèle aux génératrices du cylindre pour nous assurer que le contact était bon. L'échantillon a été placé dans un tube de verre, évacué et scellé de la même manière; pendant cette opération nous avons vu la surface polie du cuivre se ternir puis se recouvrir de couleurs des lames minces, sur environ 5 mm. de distance à partir de la surface de séparation des métaux.

D'après les résultats de nos expériences ultérieures, qui ont toujours mis en évidence une action des vapeurs de zinc, à chaud, sur toute la surface libre du cuivre, il est probable

que c'est déjà la première manifestation de cette action, qui commence à froid, si l'atmosphère du tube est suffisamment raréfiée pour permettre à la vapeur de zinc de se propager par diffusion. Dans certains cas nous obtenions des bandes d'alliages de natures différentes qui s'étendaient sur une très faible épaisseur à la surface libre du cuivre, jusqu'à 1 cm. environ de la limite de séparation et venaient se raccorder au contact des deux métaux comme des pelures d'oignon. Dans certains cas, l'action de la vapeur d'un métal peut donc s'exercer jusqu'à une distance relativement importante.

Nous avons chauffé ce tube en verre comme précédemment, mais à la fin de l'expérience, nous avons constaté que l'échantillon s'était brisé net à la surface primitive de contact des deux métaux. Il n'y avait, à l'examen microscopique, aucune trace de pénétration mutuelle. Il est probable que la rupture s'était produite dès l'échauffement par suite des différences dans les coefficients de dilatation.

Le mode de fixation n'était pas suffisamment solide. Nous avons alors essayé le suivant :

Sur la base de cylindres de cuivre, hauts de 20 mm. et de 8 mm. de diamètre, nous avons percé avec une mèche des trous de 5 mm. de diamètre et 5 mm. de profondeur. Nous avons chauffé ces cylindres à même la flamme d'un bec Bunsen en les tenant avec des pinces. Dans le trou nous fondions un morceau de chlorure de zinc pour décaper, puis y projetions un petit morceau de zinc en grenaille. Celui-ci fondait rapidement; nous agitions quelques secondes avec une petite baguette de verre et refroidissions rapidement par immersion dans l'eau. Un certain nombre de ces échantillons ainsi préparés ont été traités comme les précédents. Après l'expérience, l'on ne voyait aucune pénétration à l'examen micrographique. Parfois le zinc sautait au polissage et l'on voyait sur l'ancienne surface de contact une couche blanche, sans doute d'oxyde de zinc, qui séparait hermétiquement les deux métaux l'un de l'autre. Sans doute l'oxyde de zinc qui

se forme quand on fond du chlorure de zinc toujours difficile à dessécher complètement, n'adhère pas après les surfaces ayant le poli spéculaire (d'où le succès de nos premières expériences), mais se colle au contraire contre les parois incomplètement polies du trou foré dans le cylindre de cuivre.

Nous avons essayé de supprimer la fusion du zinc. Le trou a été foré avec une mèche très propre, l'extrémité d'un petit cylindre de zinc limée avec soin; puis, saisissant ce dernier avec des pinces pour ne pas risquer de le graisser par le contact des doigts, nous l'avons entré à force dans le trou en le poussant à coups de marteau avec une tige de fer.

Ce procédé nous a donné plein succès: résultats positifs et très réguliers. C'est celui que nous avons adopté désormais, non seulement pour les expériences avec le couple cuivre-zinc, mais encore pour toutes les expériences ultérieures avec le Cu sauf dans quelques cas particuliers (Cu natif — Zn; laiton $\alpha + \beta$ — Zn) où nous n'avions pas un échantillon de Cu de la forme désirée et avons eu recours à la technique de nos premières expériences, qui donne d'ailleurs, après chauffage, des résultats identiques à ceux de la nouvelle.

Dans certaines expériences, les pénétrations mutuelles, au lieu de se faire tout le long de la surface de contact se produisaient seulement suivant quelques îlots privilégiés. Nous avons fini par en découvrir la cause dans le fait, signalé au chapitre précédent, que par suite d'une avarie survenue à notre pompe de Gaede, nous avons continué nos expériences en nous contentant du vide de la pompe à eau. Nous l'avons montré en préparant simultanément des échantillons identiques, les plaçant dans des tubes évacués différemment et les chauffant ensemble dans le thermostat. Les photographies 18, 19, 20, 21, montrent que ce phénomène se produit non seulement au-dessous mais même au-dessus du point de fusion du zinc. Par comparaison avec les échecs précédents, ce phénomène est dû sans doute à la présence d'une très légère couche d'oxyde de zinc, qui se forme quand on chauffe à une

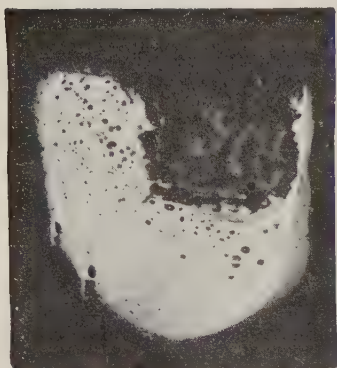


Fig. 18. — Vide de la trompe à eau.
Pénétration irrégulière. $\times 5$.



Fig. 19. — Vide inférieur au 1/1000 de mm. de Hg. Pénétration régulière. Le zinc a été arraché du reste de l'échantillon au cours du polissage. $\times 5$.



Fig. 20. — Vide de la trompe à eau.
Pénétration irrégulière. $\times 5$.



Fig. 21. — Vide de la trompe à vapeur de mercure. Pénétration régulière. L'alliage binaire de zinc a sauté au polissage. Au centre de l'échantillon une soufflure. $\times 5$.

certaine température dans une atmosphère insuffisamment raréfiée. Ce fut l'origine de notre travail sur les trompes à vapeur de mercure.

2. *Expériences à 400°* ⁽¹⁾. — Arrivés là, nous pouvions procéder à des expériences de plus longue durée pour élucider le point qui nous intéressait, savoir la nature de la pénétration.

Nous avons d'abord constaté que l'épaisseur de la pénétration n'augmentait pas proportionnellement au temps mais beaucoup plus lentement et nous nous sommes contentés d'une largeur de 3 mm. environ pour y faire nos observations. L'expérience avait duré 10 jours.

Le sciage et le polissage présentaient certaines difficultés, car l'un des constituants intermédiaires formés entre le zinc et le cuivre est essentiellement fragile, de sorte qu'au cours de ces opérations, non seulement l'on fait sauter des cristaux entiers de ce corps, mais on décolle parfois complètement la partie riche en zinc du reste de l'échantillon.

Le réactif, employé pour l'attaque superficielle préliminaire à l'examen au microscope, était le perchlorure de fer acide utilisé habituellement pour l'étude des laitons riches en cuivre. Les attaques étaient délicates. D'abord, les réactifs convenant aux alliages riches en cuivre donnent de mauvais résultats sur ceux riches en zinc et réciproquement. De plus, au voisinage des lignes de séparation, il y avait des zones atteignant parfois 1 mm. d'épaisseur protégées de l'attaque par des phénomènes sans doute d'ordre électrolytique. Ceci rend difficile, sinon impossible, la détection des solutions solides de composition variable dans les seuls endroits où elles risquent d'exister. Ce phénomène s'est produit dans tous les couples de métaux que nous avons étudiés.

L'examen microscopique proprement dit révèle très nettement trois zones intermédiaires entre le zinc et le cuivre.

(1) Voir *Comptes Rendus Acad. Sc.*, t. CLXXI, p. 108 (1920).

La première à partir du zinc est certainement le constituant ϵ . Au polissage elle ne se distingue pas du zinc ayant à peu près même dureté et même couleur que lui. Mais après l'attaque au perchlorure, elle reste brillante, tandis que le zinc se ternit complètement. Son épaisseur est d'environ 1,2 mm.

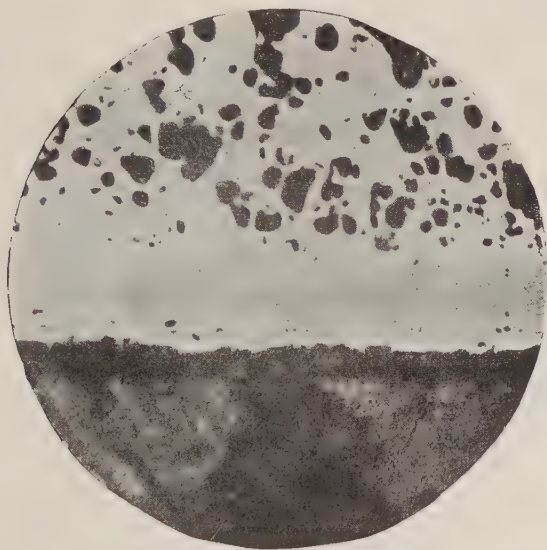


Fig. 22. — Cu-Zn. 2 jours à 400°, zones à partir du bas :

- 1) Zinc. Cristaux noir et gris.
- 2) Laiton ϵ . Blanc uni
- 3) Laiton γ . Aspect spongieux.

× 25.

La seconde est le constituant γ facilement reconnaissable à sa dureté et sa fragilité. Les cristaux arrachés au polissage lui donnent au microscope un aspect spongieux. Son épaisseur est d'environ 1,5 mm. La photographie 22 montre la région du zinc et de ces deux constituants.

Entre γ et le cuivre rouge, se trouve une zone bien délimitée, de couleur jaune d'or. S'agissait-il du constituant β ou de la solution solide α saturée de Zn? Même dans les filiations obtenues par superposition des métaux fondus, la transition du jaune au rouge est très brusque. Dans les travaux les plus récents β était considéré non pas comme un constituant homogène, mais comme un eutectoïde non résolu

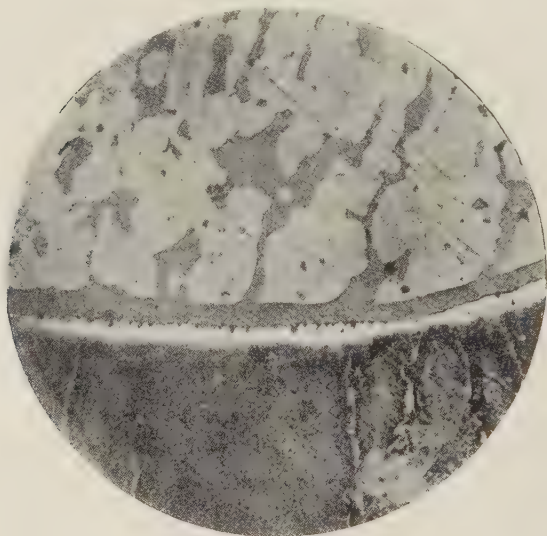


Fig. 23. — Laiton $\alpha + \beta$ — Zn. 2 jours à 400°. Zones à partir du bas :

- 1) Laiton γ , sombre avec rebord blanc (protection électrolytique).
- 2) Liseré de β , se raccordant avec les flots du laiton $\alpha + \beta$.
- 3) Laiton $\alpha + \beta$.

$\times 170$.

sous le microscope. Nous avions l'idée préconçue, qui s'est trouvée vérifiée dans la suite, que seuls pouvaient se former par contact à l'état solide, des combinaisons définies ou des mélanges isomorphes. En examinant avec plus de soin des échantillons provenant de nos toutes premières expériences,

c'est-à-dire ceux constitués par les couples Cu-Zn, laiton α -Zn, laiton β -Zn, nous remarquâmes que cette zone existait dans les deux premiers mais pas dans le troisième. C'était une présomption en faveur de la formation de β sans être une preuve, la solution α qui nous avait servi de matière première n'était pas saturée de Zn. Pour lever le doute nous avons recouvert de zinc un laiton $\alpha + \beta$ et l'avons soumis au mode d'expérience habituel. Cette zone jaune se trouva exister et se raccordait par endroits aux îlots de β (photogr. 23). Nous en avons conclu que β était, à cette température tout au moins, un constituant défini et non pas un eutectoïde non résolu.

Pour les raisons exposées plus haut, nous n'avons pu mettre en évidence de façon certaine à cette température une solution α de composition variable.

Pour voir si cette pénétration mutuelle se produit non seulement dans un métal ordinaire, mais aussi dans l'intérieur d'un réseau cristallin, nous avons choisi un octaèdre de cuivre natif d'environ 5 mm. de côté, l'avons scié en deux et soumis à cette expérience. Nous pensions avoir affaire à un seul cristal ; en fait, ce polyèdre est formé par l'accroissement de plusieurs cristaux. L'écrasement par les outils servant au polissage produit en outre des petits macles de glissement (photogr. 24). Mais la plupart des cristaux ont tout de même plusieurs millimètres de côté et sont très bien visibles au microscope. Cette expérience donna exactement le même résultat que les autres. La pénétration mutuelle se produit donc aussi bien aux dépens des réseaux cristallins.

Afin de nous rendre compte rapidement s'il y a une grande différence dans la vitesse de propagation quand la proportion de zinc varie dans le laiton, nous avons recouvert de zinc une filiation s'étaguant depuis le cuivre jusqu'au laiton β et l'avons chauffée comme d'habitude. Il y a certainement une augmentation de la largeur du γ formé quand on se rapproche de β . Mais l'expérience faite sous cette forme n'est

pas assez précise pour permettre des conclusions quantitatives.

La formation de tous ces constituants et la variation, évidemment discontinue, de composition d'une zone à l'autre, semble indiquer que cette pénétration mutuelle est due à des réactions chimiques, donnant naissance à des composés



Fig. 24. — Cuivre natif. Macles de glissement

72

définis qui se dissolvent entre eux et diffusent les uns à travers les autres.

En aucun cas nous n'avons observé la formation de zone d'alliage à deux constituants.

3. *Influence de la température le zinc restant à l'état solide.* — Nous avons cherché à voir qualitativement l'influence de la température sur le phénomène en faisant successivement les expériences suivantes :

2 jours à . . .	380°	340°	320°	300°	218°
1 mois à : . .	100°				

Dans toutes nous avons obtenu des résultats positifs. L'épaisseur des diverses zones diminue progressivement à mesure que la température baisse. A 320° et au-dessous le laiton β n'est plus discernable au microscope, et les zones de

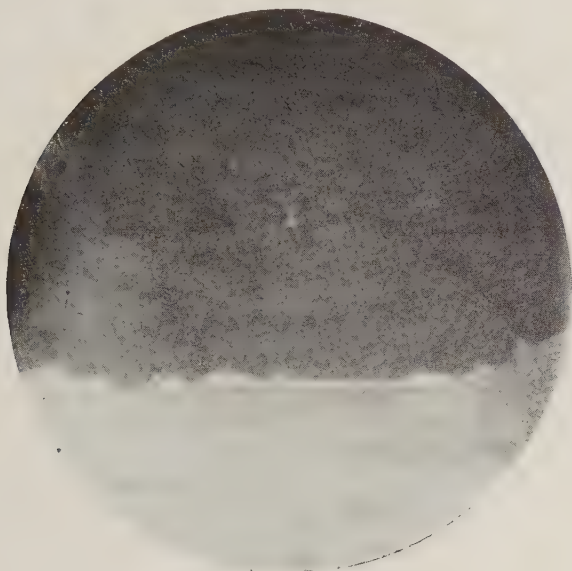


Fig. 25. — Cu-Zn. 1 mois à 100°.

En bas, le cuivre, clair.

En haut le zinc, sombre.

Sur la limite liseré irrégulier blanc des composés formés.

Cliché peu net à cause des différences de niveaux.

× 100.

cristaux blancs deviennent rapidement trop étroites pour qu'on puisse les identifier en tant que cristaux γ ou ϵ ; de plus elles sont de plus en plus fragiles au polissage et sautent complètement après un certain nombre d'examens (voir photogr. 25).

Dans certaines expériences faites aux environs de 380° sur des échantillons préparés avec du zinc coulé depuis plusieurs semaines, on a retrouvé ce dernier sous forme d'un petit bouton détaché du reste de l'échantillon, comme s'il avait fondu. Sans doute s'agit-il de la variation allotropique stable au-dessous de 360° qui a fondu avant de passer ou sans passer à la variété stable au-dessus de cette température et fondant à 419° .

Ces essais montrent que le phénomène se produit jusqu'à des températures relativement très basses pourvu que les métaux soient maintenus en contact pendant un temps suffisant. Mais les causes perturbatrices sont trop nombreuses et importantes pour qu'on songe à s'attaquer d'emblée à un cas aussi complexe pour des expériences quantitatives.

4. *Expériences au-dessus du point de fusion du zinc.* — Nous avons exécuté les expériences suivantes :

2 jours à. 421° 430° 445° 560° 580° 610° 800°

Dans les trois premières, l'aspect de l'échantillon après chauffage était peu différent de ceux obtenus avec le zinc solide. Les zones de β , γ , ϵ étaient un peu plus larges, sans qu'il y ait eu accélération brusque dans la pénétration du fait de la fusion d'un des deux métaux. Au lieu de zinc pur, nous trouvions dans le petit creuset formé par le cylindre de cuivre, un alliage à deux constituants, certainement celui dont la composition moyenne est en équilibre avec les cristaux de ϵ à la température de l'expérience, car une fois cet état réalisé, le constituant ϵ n'étant plus dissout par l'alliage fondu, tout se passe pour les autres zones comme si l'échantillon entier était resté à l'état solide. Ceci provient de ce que nous avons affaire à un couple de métaux n'ayant pas un liquidus à point de fusion minimum (eutectique, solution solide). Nous verrons plus loin des exemples du cas contraire.

A 560° , le constituant β atteint environ 1 mm. d'épaisseur ; γ et ε existent encore.

A 580° , ε disparaît. D'après le diagramme thermique, nous sommes en effet au-dessus de son point de fusion. Dans ces deux dernières expériences, les cristaux de β ont une structure orientée perpendiculairement à la surface de séparation (voir photogr. 26).

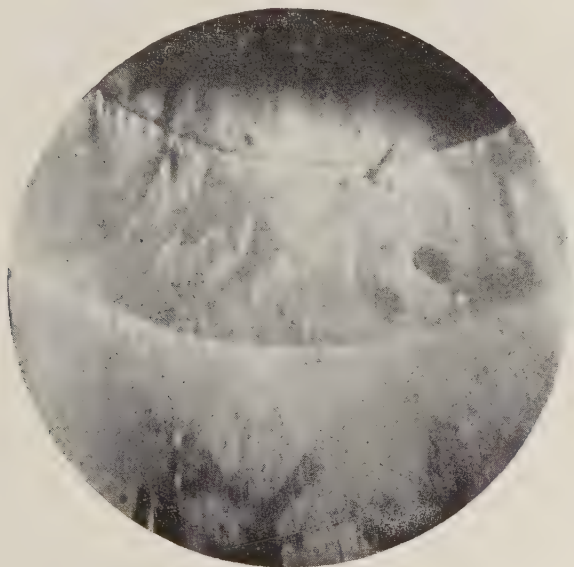


Fig. 26. — Cu-Zn. 1 jour à 580° .

- 1) En bas cuivre.
- 2) Laiton β . Cristaux orientés perpendiculairement à la ligne de séparation.
- 3) Débris de laiton γ .

$\times 25$.

A 610° et 800° la pénétration s'accroît très rapidement, nous n'avons trouvé après l'expérience que du laiton α et $\alpha + \beta$? Ceci est dû sans doute au fait que nos échantillons de zinc étaient trop petits, vu la vitesse de pénétration ; les

composants riches en zinc ont été complètement absorbés par le cuivre. De plus, il y a une perte importante de zinc par distillation hors des laitons. Ce sont ces expériences qui ont été décrites par Desb en 1913 ⁽¹⁾.

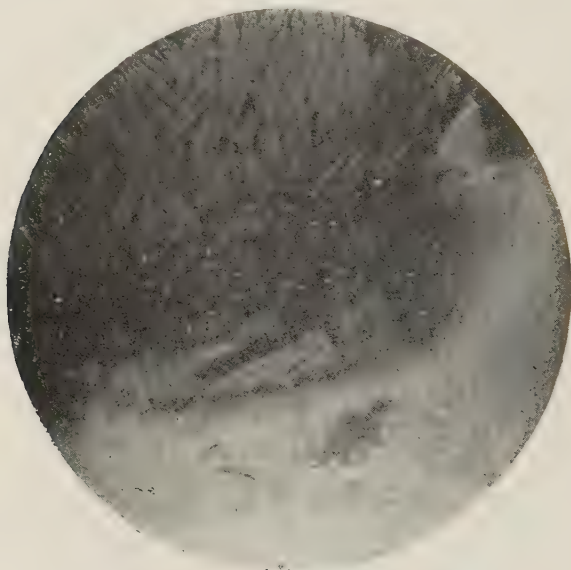


Fig. 27. — Cu-laiton β . 5 heures à 800°.

- 1) En bas et à droite cuivre.
- 2) Zone de transition α .
- 3) Laiton $\alpha + \beta$ provenant de la décomposition de β par la chaleur (perte de Zn).

× 72.

Pour étudier avec plus de précision ce qui peut se passer dans les laitons riches en cuivre, nous avons préparé des échantillons de la manière habituelle en y remplaçant le zinc par du laiton β .

Au bout de 24 heures à 800°, tout le laiton β était décom-

⁽¹⁾ *Loc. cit.* Cette méthode pourra servir dans certains cas pour aider à établir des diagrammes thermiques,

posé en $\alpha + \beta$; le long de la surface de séparation avec le cuivre se trouvait un liseré de α homogène (fig. 27). Il y avait eu sans doute perte de zinc par distillation, car il était difficile d'admettre une pénétration aussi profonde du cuivre dans le



Fig. 28. — Laiton β en cellules.
 $\times 72$.

laiton. Pour nous en convaincre nous avons chauffé dans les mêmes conditions pendant 5 heures un fragment de laiton β isolé. Il a présenté des pertes très nettes de zinc par sa surface avec formation de $\alpha + \beta$. Les pertes de Zn ne se sont pas faites d'une façon homogène dans toute la masse ; elles semblent s'être dirigées par des canaux suivant des orientations bien déterminées dans les cristaux (voir photographies 28, 29, 30). Nous ne pensons pas qu'il s'agisse de la décomposition par simple refroidissement du laiton β saturé de cuivre à 800° , les cristaux sont bien gros pour admettre

leur formation au cours d'un refroidissement aussi rapide que celui de nos expériences.

Il y aurait donc dans les cristaux des directions privilégiées pour le déplacement du zinc.

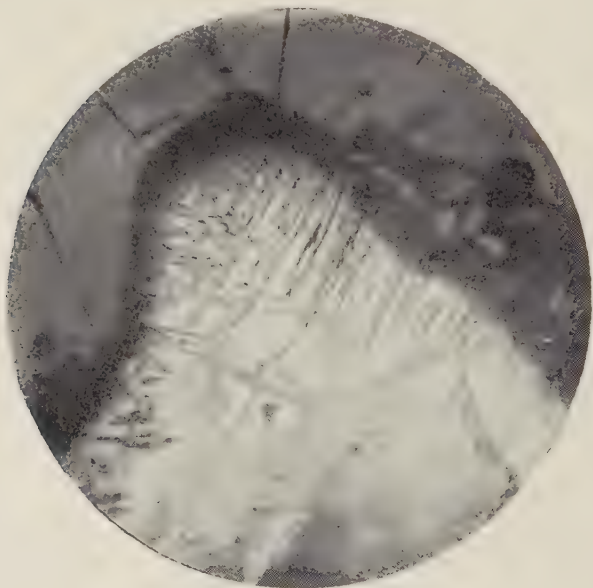


Fig. 29. — Le laiton β précédent chauffé 5 heures à 800°.

Le zinc se dégage suivant des orientations privilégiées. Coin d'un échantillon.

La zone noire est la gomme laque servant à faire l'inclusion.

$\times 25$.

Ce phénomène s'était déjà présenté à nous lors de notre toute première expérience sur la pénétration du laiton β par la couche de γ à 400°.

COUPLE CUIVRE-ÉTAIN

Nous avons étudié ce couple pour deux raisons. Il présente de grandes analogies avec le couple cuivre-zinc dans son dia-

gramme thermique : il donne naissance à trois alliages homogènes intermédiaires δ , Cu^3Sn , et H (CuSn ?). Surtout, l'étain est réputé comme l'un des métaux dont la tension de vapeur n'est pas sensible jusqu'à plus de 2.000° . La température de fusion de l'alliage le plus fusible est 219° ; donc si le



Fig. 30. — Idem que la précédente. Bord d'un échantillon.

$\times 72$.

phénomène se produit encore de façon notable, il y aura de fortes présomptions pour que l'existence d'une tension de vapeur n'en soit pas une condition indispensable. On pourra toujours prétendre que la grande proximité de l'autre métal est susceptible de donner naissance à cette tension de vapeur, de même qu'elle produit l'état liquide dans le cas des eutectiques, mais la discussion repose alors sur une question de définition de mots.

Les expériences suivantes ont été faites :

1 mois à	100°								
2 jours à	157°	185°	210°	218°	236°	300°	357°	400°	445°
1 jour à	560°	700°							

Des expériences ont été tentées à plus haute température

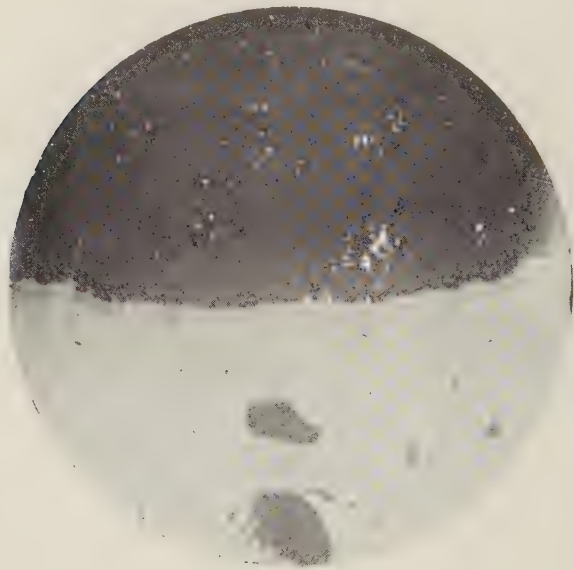


Fig. 31. — Cu-Sn. 1 mois à 100°.

- 1) En bas, cuivre.
- 2) Mince liseré blanc de Cu Sn.
- 3) Sn noir.

× 100.

dans des tubes scellés en silice transparente ou opaque et vernissée. C'est de cette manière qu'ont été faites les expériences au-dessus de 600° dont nous parlons dans ce chapitre. Mais, pour des causes inconnues, beaucoup de ces tubes ont éclaté en se pulvérisant comme des larmes bataviques, soit au chauffage, soit au milieu de l'expérience, soit au

refroidissement. Ces éclatements détruisaient les réservoirs de nos thermostats, de sorte qu'après un certain nombre d'accidents nous avons abandonné celles de ces expériences que nous considérions comme secondaires.

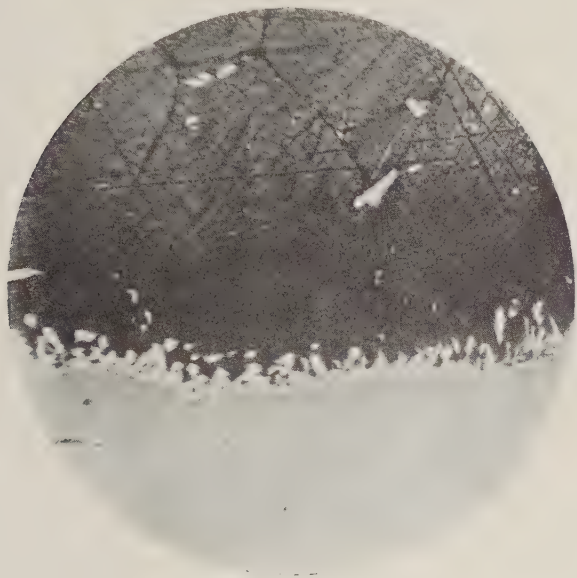


Fig. 32. — Cu-Sn. 2 jours à 218°.

- 1) En bas, cuivre.
- 2) Cristaux dentelés de Cu Sn.
- 3) Sn en cellules.

× 100.

Dès 100° les résultats sont positifs. On aperçoit très nettement une petite zone de cristaux blancs fragiles sur la ligne de séparation (voir fotogr. 31). La particularité de cette zone est, au lieu d'avoir une épaisseur uniforme, d'être dentelée du côté de l'étain. Ce caractère s'accroît avec la largeur de la bande quand on élève la température ; à 218°, le phénomène est extrêmement accusé (photogr. 32 et 33). Sans doute ces cristaux se développent-ils suivant certaines direc-

tions, liées à l'orientation de leurs axes. Les lois qui régissent ces phénomènes tiennent compte de l'anisotropie inhérente au milieu réticulaire dès que les cristaux ne sont pas extrêmement petits.

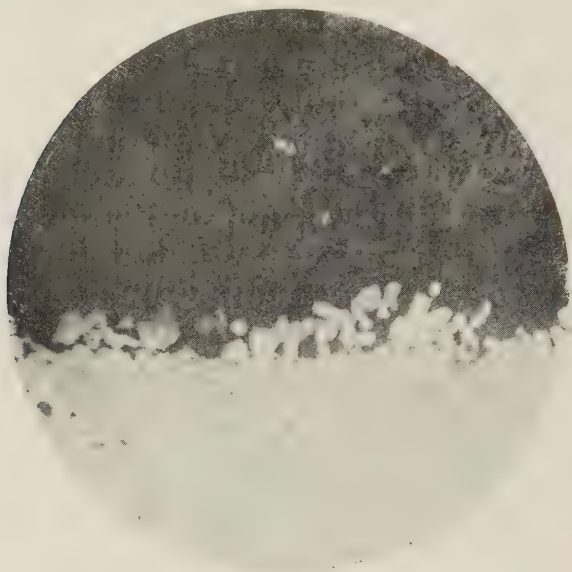


Fig. 33. — Cu-Sn. 8 jours à 218°.

- 1) En bas, cuivre.
- 2) Cristaux dentelés de Cu Sn.
- 3) Sn sombre.

× 100.

Au-dessus du point de fusion de l'étain les expériences nous ont donné des résultats analogues à ceux du couple Cu-Zn. A partir de 300° une bande bleutée commence à se former entre les cristaux blancs et le cuivre (photogr. 34). A partir de 445° elle a absorbé toute la zone blanche. Ces bandes sont trop minces pour pouvoir être identifiées avec certitude, mais, par analogie avec les expériences précédentes et d'après la nature du diagramme thermique, la pre-

mière doit être H (Cu Sn), la zone bleutée qui se développe à ses dépens puis la remplace au-dessus de 400° , Cu_3Sn . A 560° une autre bande apparaît contre le cuivre, c'est δ (photogr. 35). L'expérience à 700° donne un aspect particu-



Fig. 34. — Cu-Sn. 24 heures à 400° .

- 1) En bas, cuivre.
- 2) Base des cristaux gris, Cu_3Sn .
- 3) Sommet des cristaux, Cu Sn.
- 4) Alliage liquide solidifié par refroidissement..

$\times 100$.

lier : l'on rencontre d'abord, à partir du Cu, 1 mm. 5 d'un alliage binaire qui semble être l'alliage $\alpha + \delta$ riche en δ , puis du δ homogène. Sans doute y a-t-il eu à chaud formation du constituant β , solution solide de composition variable, stable seulement aux hautes températures et qui s'est décomposée pendant le refroidissement en $\alpha + \delta$ près du cuivre, en δ dans les zones plus éloignées.

COUPLE CUIVRE-ALUMINIUM

Ce couple, qui complète la série des alliages industriels du cuivre ayant de nombreux composés définis, a présenté une particularité tout à fait intéressante : malgré tous les



Fig. 35. — Cu-Sn, 24 heures à 550°. Successivement le cuivre, bronze δ , Cu^3Sn et l'alliage binaire solidifié.
 $\times 100$.

essais faits pour obtenir un contact mécanique aussi propre que possible (forçage rapide après nettoyage, forage et forçage sous une couche de pétrole, dépôt électrolytique de cuivre sur une barre d'aluminium) nous ne sommes pas arrivés à produire de pénétration à l'état solide.

Nous avons attribué cet échec à la couche extrêmement mince d'alumine, qui se forme spontanément à la surface de l'aluminium. Cette interprétation reçoit encore plus de poids

du fait que les expériences à 700° au-dessus du point de fusion de l'aluminium, sur des échantillons ainsi préparés ne produisent pas non plus de pénétration dans le cuivre. L'aluminium même liquide reste hermétiquement isolé du

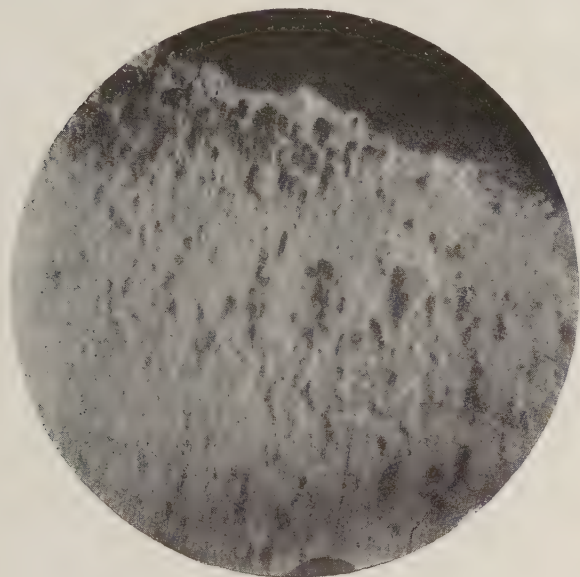


Fig. 36. — Cuivre-aluminium. 24 heures à 700° avec décapant.

- 1) Cuivre.
- 2) Bronze d'aluminium α .
- 3) Le noir, hors de l'échantillon.

$\times 72$.

cuivre. Si, avant l'expérience à 700° , l'on place entre le cuivre et l'aluminium une petite couche du décapant suivant qui sert à la soudure autogène de l'aluminium

LiCl	15	NaCl	30	SO ⁴ KH	3
KCl	45	KF	7		

l'on réalise une pénétration dans le cuivre d'un aspect absolument comparable à celui obtenu avec le zinc : une bande

de couleur jaune d'or, caractéristique des bronzes d'aluminium α (photogr. 36).

Détail curieux : peut-être par suite de l'action chimique du décapant, au bout de quelques jours l'alliage fondu puis solidifié, riche en aluminium, s'est spontanément réduit en poudre.

COUPLE CUIVRE-ANTIMOINE

Nous avons étudié ce couple parce qu'il devait donner des phénomènes très nets, l'une des combinaisons définies qu'il forme ayant une couleur violette caractéristique. De plus, ces phénomènes se produisent certainement sur une gamme de températures étendue puisqu'on les signale à la température ordinaire : les statuettes d'extrême-orient en plomb antimoné recouvert de cuivre ont, quand on soulève le plaquage, la coloration violette de l'antimoniure de cuivre.

Le diagramme thermique indique l'existence de deux combinaisons définies Cu_3Sb et Cu_2Sb , et de fait, dans un petit nombre de nos expériences, entre l'alliage violet et le cuivre nous avons trouvé une zone grisâtre (voir photogr. 37). Néanmoins dans la presque totalité des cas, nous n'avons obtenu que la zone violette. Nous reviendrons en détail sur ce couple que nous avons utilisé pour des mesures quantitatives.

Nous avons enfin choisi parmi les alliages du cuivre, ceux qui ne possèdent pas de composés définis intermédiaires :

1. Les métaux très peu miscibles avec lui à l'état solide, c'est-à-dire le fer et l'argent ; ce dernier donne lieu à un diagramme thermique à solutions solides limites insignifiantes 1 o/o environ et à un alliage eutectique qui fond à 778° .

2. Le couple Cu-Au qui donne une solution solide continue à point de fusion minimum 883° .

3. Le couple Cu-Ni, solution solide continue sans maximum ni minimum dans sa courbe de fusion.

COUPLE CUIVRE-FER

Ce couple était d'une étude facile, parce qu'il en existe des échantillons tout faits dans le commerce des fils télégraphi-

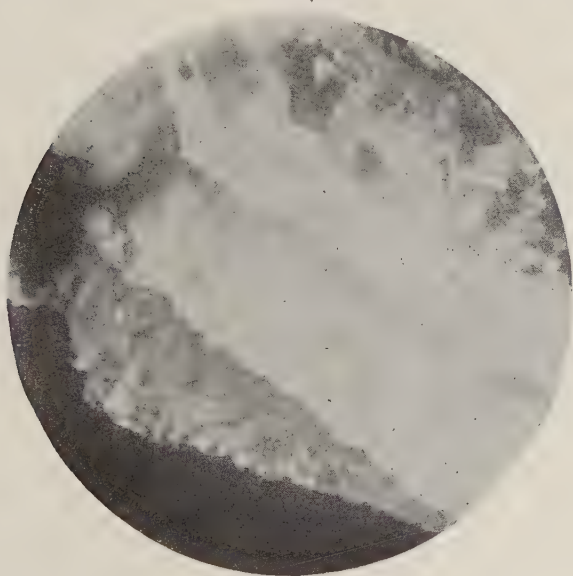


Fig. 37. — Cuivre-Antimoine 24 heures à 370°.

1) En bas noir, cuivre.

2) En haut clair, antimoine.

Entre les deux, nuances intermédiaires des deux composés définis.

× 100.

ques en cuivre à âme de fer. L'enveloppe extérieure de cuivre n'était épaisse que d'une fraction de millimètre (le diamètre du fil de fer est de l'ordre du millimètre), pour l'augmenter nous avons immergé le tout dans du cuivre fondu et l'avons brusquement refroidi.

L'expérience habituelle a été faite à la pression atmosphérique, l'échantillon étant protégé contre l'oxydation par un courant de gaz carbonique. Elle a duré 2 heures à 1.040° .

Après attaque à l'acide azotique dans l'alcool on aperçoit

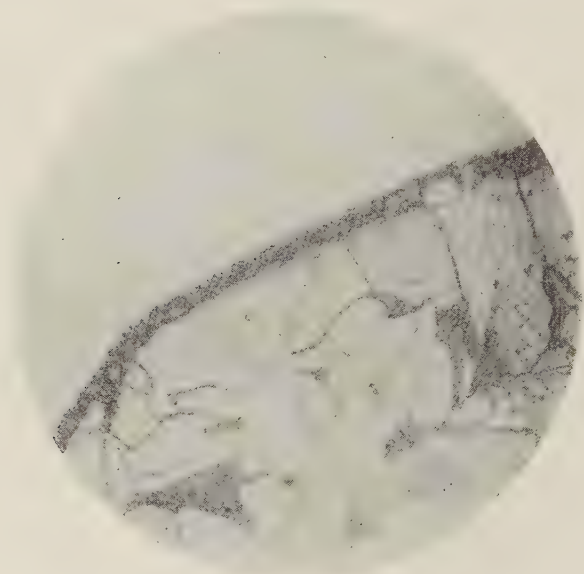


Fig. 38. — Fe-Cu. 2 heures à 1040° .

En bas, fer doux avec îlots de perlite.

En haut, cuivre.

Mince liseré noir de pénétration mutuelle.

$\times 200$.

dans le fer une zone sombre, irrégulière et peu importante, qui est une pénétration due sans doute à la légère miscibilité du cuivre dans le fer (photogr. 38).

COUPLE CUIVRE-ARGENT

Nous avons fait une série d'expériences de 24 heures à température décroissante au voisinage du point eutectique, 778° .

Après les chauffages, qui se faisaient dans le vide en tubes

de silice scellés, le cuivre avait un aspect comme s'il avait été fraîchement décapé à l'acide azotique ; ceci est dû peut-être à la volatilité des métaux (nous l'avons observé également dans les expériences avec l'or et le nickel) ou plutôt au chauff-

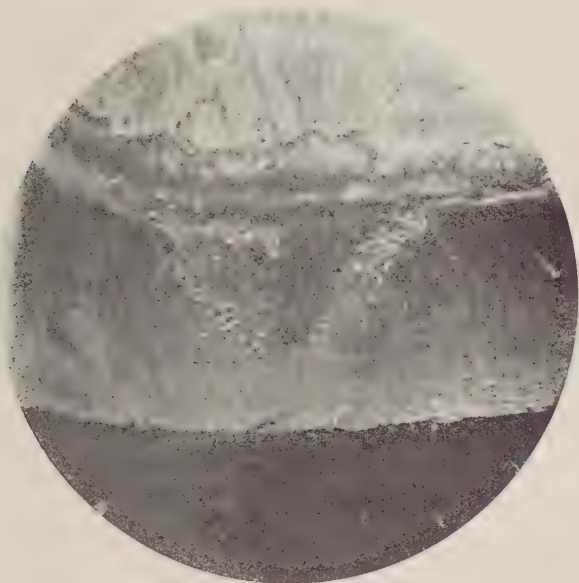


Fig. 39. — Ag-Cu. 24 heures au point eutectique.

En bas, noir, le cuivre.

En haut, clair, l'argent.

Entre les deux, l'alliage eutectique solidifié.

× 200.

fage du cuivre à ces températures sous un vide très poussé (dissociation de l'oxydure des surfaces).

Dans une expérience à 785°, il y avait eu formation de l'alliage eutectique, qui avait fondu, dissout tout l'argent et profondément attaqué le fond du petit creuset en cuivre.

A une température légèrement inférieure, l'argent n'avait pas été dissout. A la ligne de séparation des deux métaux il

y avait une couche de $1/4$ de mm. de l'alliage eutectique (photogr. 39).

En diminuant encore de quelques degrés la température l'on n'observait plus aucune pénétration. Il y a donc une discontinuité très nette dans le phénomène lorsqu'on traverse une certaine température. Notre thermostat pour fours électriques n'était pas encore tout à fait au point à cette époque ; de sorte que nous ne pouvons pas certifier quelle était cette température. Il y avait toutes chances que ce fût la température eutectique ; des expériences que nous exposerons dans un chapitre suivant, faites sur le couple Au-Pb nous ont confirmé cette idée.

Pourquoi cette discontinuité dans ce cas, lorsque nous pouvions au contraire chauffer du zinc ou de l'étain plusieurs centaines de degrés au-dessus de leur point de fusion sans traverser nos petits creusets en cuivre ?

Lorsque l'ensemble reste à l'état solide, il y a peut-être diffusion dans les deux métaux jusqu'à production de la solution solide limite, mais nous n'avons pu observer ce phénomène au microscope, peut-être à cause des protections électrolytiques au cours des attaques par les réactifs, difficulté que nous avons déjà mentionnée.

Si nous dépassons légèrement la température eutectique, il se forme rapidement un peu d'alliage liquide, c'est là le fait expérimental intéressant. Cet alliage va s'attaquer aux métaux solides en contact avec lui. Par dissolution d'un peu de cuivre seul, par exemple, il atteindrait rapidement la concentration où il se trouve à cette température en équilibre avec le métal solide ; la pénétration s'arrêterait. Mais l'alliage liquide est aussi en contact avec l'argent solide, il en dissout également, et cet argent va venir rompre la concentration d'équilibre avec le cuivre solide. Ce phénomène se continuera tant qu'il restera une parcelle d'un des métaux purs à l'état solide. Il est dû au fait que le liquidus présente un minimum : à une température déterminée, il existe deux con-

centrations de la phase liquide, en équilibre avec des phases solides. La propagation en sera relativement rapide, car elle sera essentiellement une diffusion à travers un alliage liquide. Quand l'un des deux métaux sera épuisé, on retombera sur le cas des exemples précédemment étudiés.



Fig. 40. — Cu-Au. 24 heures à 880°.

En bas, à droite, cuivre rayé par le polissage en relief.

En haut, à gauche, or également rayé.

Entre les deux, zone plus dure de solution solide. Une forte raie épaisse de 3 mm. est interrompue le long de cette zone.

× 72.

COUPLE CUIVRE-OR

Nous avons fait une expérience de 24 heures légèrement au-dessous du point de fusion minimum 880°; l'autre au-dessus : 980°.

Dans la première nous avons eu une pénétration du cuivre dans l'or visible très nettement au polissage par suite de

l'augmentation de dureté de la solution solide formée (photogr. 40 et 41). La surface de séparation avec le cuivre est restée nette.

Au-dessus du point de fusion minimum il se produit un phénomène analogue à celui décrit à propos de l'argent (fig. 42).



Fig. 41. — 2 jours à 880°. Pénétration dans l'or resté solide. Différence de rayure par un polissage grossier.
× 5.

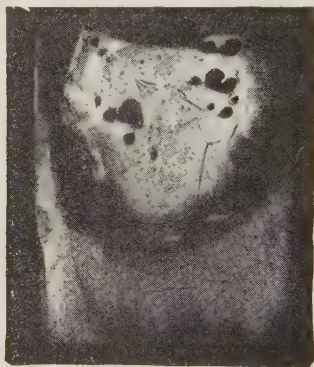


Fig. 42. — 2 jours à 980°. Un alliage liquide s'est formé. Pénétration très rapide.
× 5.

COUPLE CUIVRE-NICKEL

Dans une première expérience de 24 heures à 1.070°, au-dessous du point de fusion du cuivre, la pénétration était peu importante mais très nette. Bien que paraissant sur la photographie par suite de la différence de couleur entre les métaux, la surface de séparation était soudée (fig. 43).

Une autre a été faite à 1.100°, au-dessus de la fusion du cuivre. L'échantillon était constitué par un cylindre de nickel dans lequel on avait forcé un cylindre de cuivre de moindre diamètre. Nous avons eu un phénomène absolument iden-

tique à ceux obtenus avec les couples Cu-Zn ou Cu-Sn ou le liquidus n'a pas de minimum (fig. 44).

COUPLE CUIVRE-MERCURE

L'amalgame de cuivre a été longtemps employé par les dentistes pour « plomber » les dents. Sa courbe de fusibilité n'est pas connue, mais il présente une particularité qui fait

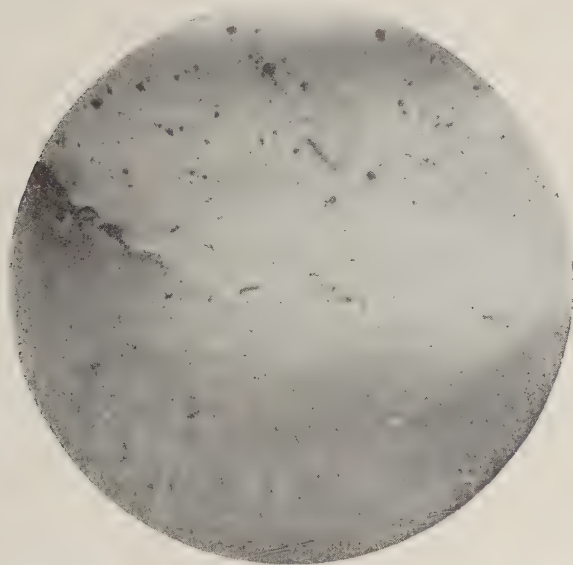


Fig. 43. — 24 heures à 1070°.

En bas, cuivre. En haut, nickel. Ligne de contact estompée par endroits.

× 72.

d'ailleurs l'importance de son emploi. A 300°, cet alliage des dentistes commence à fondre et après refroidissement reste pâteux, ce qui permet son travail. A la température de la bouche il durcit spontanément au bout de quelques heures.

Ceci peut s'expliquer soit par l'homogénéisation d'une solution solide de concentration non uniforme, soit par la

recristallisation lente consécutive à la formation ou la destruction d'un composé défini (comme dans le duralumin).

Nos expériences ont été les suivantes : nous avons mis du mercure dans un petit creuset de cuivre préparé comme pour les autres expériences ; placé le tout dans un tube évacué puis scellé ; opéré ensuite comme pour une expérience au-dessus du point de fusion du second métal.



Fig. 44. — Expérience de pénétration du cuivre fondu dans un cylindre de nickel. Coupe longitudinale. 2 jours à 1100° .

$\times 5$

Partant de l'idée que la phase liquide devait avoir la composition correspondant au liquidus de la température d'expérience, nous avons recueilli et analysé la goutte d'amalgame restée liquide.

Les quantités de cuivre dissoutes étant très petites, il fallait un procédé d'analyse extrêmement sensible. Nous avons employé le suivant :

a) Après la pesée, on évapore dans une capsule l'excès de mercure.

b) On dissout le résidu dans NO^3H .

c) On neutralise, précipite et redissout par l'action de l'ammoniaque. On obtient une liqueur bleu céleste.

Arrivé à ce point, ou bien l'on a décoloré avec une liqueur décinormale de cyanure de K dont on mesurait le volume au moyen d'une burette donnant le $1/100$ de cm^3 . Ceci permettait d'apprécier le $1/100$ de mg. de cuivre. Ou bien l'on a dosé colorimétriquement par comparaison avec une liqueur bleu céleste de titre connu. Pour cela l'on étendait celle-ci jusqu'à ce qu'elle donne, mise dans le fond d'une petite capsule en porcelaine, la même intensité de coloration qu'un volume égal de la liqueur analysée ; de préférence même on encadrait la liqueur analysée entre deux autres de concentrations connues. Les quantités de cuivre ainsi analysées variaient de 0 mg. 2 à 7 mg. Voici le tableau de nos expériences :

66 heures à	20°	100°		
2 jours à	218°	265°	357°	445°

Les teneurs en cuivre de l'amalgame retiré étaient :

20°	100°	218°	265°	357°	445°
0,013 0/0	0,005 0/0	0,018 0/0	0,12 0/0	0,016 0/0	0,12 0/0 0,35 0/0

Cette teneur augmente certainement avec la température. Nous attribuons les irrégularités des résultats à plusieurs causes :

1° L'équilibre n'était sans doute pas toujours atteint.

2° En recueillant l'amalgame l'on n'arrivait pas toujours à retirer une membrane pâteuse qui restait obstinément attachée après le cuivre. Cette membrane contenait sans doute la majeure partie du cuivre et si l'on en grattait une fraction si petite fut-elle ; cela devait changer considérablement les résultats de l'analyse. Cette membrane restait adhérente au cuivre, même après le polissage et rendait celui-ci laborieux, car elle s'étendait comme du beurre sur toute la surface du cuivre. Après une quinzaine de jours de repos elle avait complètement cristallisé et était devenue solide.

3° On n'avait pas recueilli l'amalgame à chaud. En le

refroidissant on faisait peut-être cristalliser dans cette membrane à la température ordinaire une partie du cuivre du liquidus.

Le cuivre était très peu profondément attaqué.

On ne peut tirer de ces expériences aucune conclusion quantitative. Ce cas serait cependant intéressant à expérimenter plus à fond.

CONCLUSIONS (1)

Les conclusions que nous pouvons retirer de cette étude préliminaire sont les suivantes :

1° La pénétration mutuelle à l'état solide se fait de deux façons :

a) Par formation et développement de zones de composés définis intermédiaires ;

b) Par transport à travers les solutions solides.

C'est un phénomène fréquent, peut-être même tout à fait général. Il se produit même aux dépens des corps à structure nettement réticulaire (nous ne pouvons nous prononcer sur le fait de savoir si le même réseau est conservé pendant la transformation). Mais, dans les différents cas, non seulement le phénomène ne se manifesterait pas, mais il n'existerait que dans un certain nombre de températures (variable sans doute avec les autres conditions) voisin de l'apparition de l'état liquide, ce domaine pouvant être très petit pour certains couples de corps. La pénétration se ferait avec une vitesse plus ou moins grande suivant la parenté et la complexité des molécules en présence.

2° L'existence d'une tension de vapeur appréciable est favorable à l'établissement du contact entre les deux métaux, mais n'est pas indispensable à la production du phénomène.

3° Lorsqu'on dépasse la température à laquelle l'un quelconque des alliages formés par les deux métaux du couple est à l'état liquide, deux éventualités peuvent se produire :

a) Le liquidus ne présente pas de minimum. La pénétration

(1) Voir *C. R. Acad. Sc.*, t. CLXXIII, p. 416 (1921).

dans le métal resté solide s'arrête dès que l'alliage liquide a atteint la composition voulue pour rester en équilibre avec lui ou la zone d'alliage intermédiaire solide qui forme la paroi du petit creuset.

b) Le liquidus présente un minimum. La pénétration se fait très importante et rapide, jusqu'à ce que l'un des deux métaux ait été complètement absorbé.

4° Ce phénomène est fortement influencé par la température.

En dehors de cela interviennent sans doute des facteurs difficiles à définir : la pression, l'écroutissage, la grosseur et l'orientation des cristaux et surtout la nature du contact. Quand on voit l'importance que prennent de petites perturbations de ce dernier à la surface de séparation des deux métaux mis en expérience, on se rend compte de l'influence que peuvent avoir sur l'existence de ce phénomène dans les métaux industriels, qui sont forcément impurs, la nature des magmas intercrystallins même à l'état de traces, peut-être aussi les gaz occlus. Cette question des contacts superficiels et intercrystallins, une fois résolus les problèmes généraux, devra forcément faire l'objet d'une étude spéciale dans chaque cas particulier.

Pour faire des expériences quantitatives sur l'influence générale des facteurs susceptibles d'une évaluation numérique il faudra autant que possible se mettre à l'abri de ces diverses causes de perturbation et choisir d'abord des cas nets et simples.

CHAPITRE III

L'Influence de la température ⁽¹⁾.

Les expériences les plus logiques, et en apparence les plus simples, pour étudier quantitativement l'influence de la température, consisteraient à mettre en contact par une surface facilement repérable, deux métaux et de comparer les pénétrations à diverses températures.

Mais nous venons de voir qu'il fallait avant tout éliminer un certain nombre de causes perturbatrices, principalement les irrégularités possibles de contact et d'écrouissage. Nous avons fait des expériences de cette nature, qui seront exposées dans le prochain chapitre ; mais si nous avons pu les interpréter au point de vue influence de la température, c'est seulement parce que la loi de cette dernière était déjà établie par une autre méthode exempte des erreurs dont nous venons de parler ; nous nous sommes bornés à constater qu'elles n'étaient pas en contradiction avec les résultats obtenus précédemment ; les phénomènes avaient bien l'allure indiquée par cette loi.

La méthode qu'il nous a fallu employer est fondée sur le principe suivant :

Certains alliages, qui, à l'état d'équilibre sont formés d'un seul constituant (une solution solide de concentration uniforme), peuvent être obtenus, dans des conditions convenables de refroidissement après fusion, à l'état de solution solide hétérogène, avec zones de composition variable, bor-

(1) Voir *G. R.*, t. CLXXIV, p. 292 (1922).

dant les cristaux d'un deuxième constituant. Par recuit, à des températures auxquelles tous les alliages formés avec les deux mêmes éléments sont encore solides, le deuxième constituant se dissout dans la solution solide, qui, elle-même, s'homogénéise complètement. La méthode consiste à comparer les vitesses de ce phénomène à diverses températures.

Dans ce genre d'expériences on observe en somme la vitesse de dissolution du second constituant dans la solution solide : elle coïncide avec la vitesse de transport seulement si l'on admet que la vitesse d'entrée en solution est négligeable devant elle. Nous verrons dans le chapitre suivant une présomption en cette faveur.

Le phénomène ainsi étudié est très probablement une action mutuelle entre *cristaux uniques* et non entre édifices de cristaux comme dans le cas de deux surfaces de métaux mises en contact. Les deux phénomènes sont de même nature et varient sans doute de la même manière; il faut cependant garder cette différence présente à l'esprit au cas où l'on rencontrerait plus tard des particularités qui pourraient en provenir. Les expériences de cette sorte n'ont aucune valeur, au point de vue de la détermination absolue des vitesses, mais elles donnent ce qui importe avant tout, la loi de leur variation avec la température.

La technique était la suivante : on fabriquait un culot de l'alliage en question. On y prélevait des échantillons au centre, au sommet et à la base, pour s'assurer que l'alliage avait le même aspect micrographique dans toute sa masse. On découpait ce culot en petits morceaux ayant 5 mm. de plus grande dimension; on les plaçait dans des tubes évacués et scellés, qu'on chauffait à différentes températures pendant des durées croissantes. On suivait l'homogénéisation au microscope et l'on préparait des gammes d'échantillons partiellement ou complètement homogénéisées et destinées à être comparées entre elles.

L'exemple le plus commun du phénomène auquel nous faisons appel est celui du bronze aux environs de 8 o/o d'étain. Par refroidissement après fusion, il donne une solution solide hétérogène et des cristaux du constituant δ . Par recuit, l'alliage s'homogénéise complètement. Ce n'est cepen-

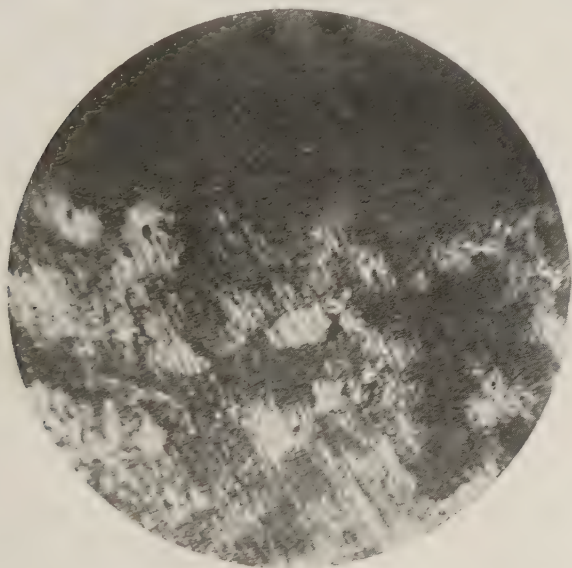


Fig. 45. — Bronze à 8 o/o d'étain, recuit pendant 2 h. 45 à 700°.
Bord de l'échantillon.
Bord de recristallisation due à l'écrouissage.

72.

dant pas l'exemple sur lequel nous avons fait les plus nombreuses expériences. Les alliages écrouis subissent par recuit une recristallisation de tout leur édifice. Le bronze, qui s'écrouit facilement, présente ce phénomène avec une grande intensité. Cette recristallisation commence par les bords de l'échantillon (photogr. 45) où s'est produit l'écrouissage maximum; elle gagne ensuite toute la masse (photogr. 46). A température élevée, elle se produit en même temps que

l'homogénéisation des concentrations et masque complètement ce dernier phénomène. A des températures suffisamment basses, l'homogénéisation se fait d'abord, mais elle est lente et l'on ne peut faire des mesures qu'à un petit nombre



Fig. 46. — Bronze 8 o/o d'étain complètement recristallisé par recuit,
1 h. 30 à 750°. $\times 72$.

de températures. A cause de cela, le bronze n'était pas très propice à ces expériences.

L'alliage d'argent et d'antimoine à 14 o/o d'antimoine est tout à fait favorable à cet égard. Etant relativement dur et cassant, il ne s'écrouit pas et ne donne pas lieu à cette recristallisation. Les phénomènes qu'il montre sont très nets car les deux constituants sont bien différenciés par une attaque au perchlorure de fer acide. L'aspect micrographique est un fond blanc de solution solide riche en argent sur lequel se

détachent des dendrites rouge violacé du composé Ag_3Sb (photogr. 47).

ALLIAGE ARGENT-ANTIMOINE

Nous avons fait avec un culot d'alliage Ag-Sb 14 o/o d'après la méthode indiquée les expériences suivantes :

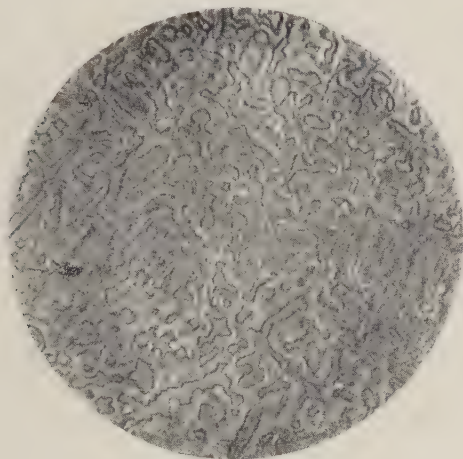


Fig. 47. — Alliage Ag-Sb 14 o/o hors d'équilibre, Aspect avant recuit.
 $\times 25$.

560°	15'	30'	45'	1h30	2h		
550°	1h30						
525°	1h	1h30	1h45	2h	2h15	2h30	
500°	2h	3h	4h	4h15	4h45	5h15	
450°	4h	5h30	6h30	8h	9h20	14h40	24h
400°	22h	50h	72h	99h	123h	147h	
380°	74h	190h	238h				

Pour l'examen, on polissait les échantillons ainsi préparés, on les attaquait tous de la même manière au perchlorure de fer acide.

On les rangeait ensuite, pour chaque température, en séries par ordre de durée de recuit décroissante. Ce classe-

ment conduisait à éliminer un certain nombre d'échantillons nettement aberrants, dont le degré d'homogénéisation aurait conduit à les changer de numéro d'ordre dans leur propre série. Ces perturbations proviennent du fait que dans des échantillons de faible dimension, comme ceux sur lesquels nous opérons, la grosseur des dendrites ne correspond pas



Fig. 48. — Idem partiellement homogénéisé. Petites cristallites.
9 heures à 450°.
× 25.

toujours à celle de l'aspect moyen du culot : il peut arriver que dans l'un on ait presque uniquement des bases de dendrites, forcément plus épaisses que leurs sommets (photogr. 48, 49). En général, par un examen critique de toute la surface de l'échantillon, on arrive à faire une observation du « degré moyen d'homogénéisation » mais, par accident, il peut arriver qu'il n'en soit pas ainsi. Sur la cinquantaine d'expériences que nous avons faites, nous avons éliminé près de 10 échantillons.

On compare ensuite chaque série avec celle obtenue à la

température supérieure précédente, et l'on plaçait chaque terme en regard de celui qui lui correspondait, ou entre deux de ces termes si aucun ne lui correspondait exactement.

1. *Le rapport des durées d'homogénéisation partielle à deux températures différentes est indépendant du degré d'homogénéisation choisi.* — En premier lieu, nous avons cherché à voir si dans deux séries le rapport des durées de recuit de deux échantillons ayant le même aspect reste

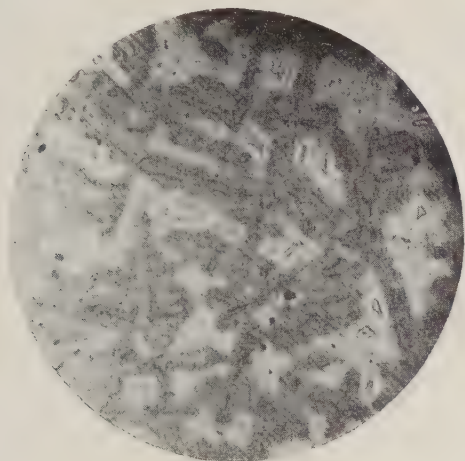


Fig. 49. — Idem partiellement homogénéisé. Grosses cristallites.
5 h. $1/2$ à 450° .
 $\times 25$.

constant, quel que soit cet aspect. Pour faire cette étude avec un peu de précision, il fallut préparer deux séries où les échantillons se correspondissent aussi exactement que possible comme degré d'homogénéisation, pour ne pas avoir à faire d'interpolation hasardeuse. Nous nous sommes adressés aux séries à 525° et 500° , pour lesquelles on pouvait facilement recommencer les expériences, celles-ci n'étant pas encore trop longues. Voici le tableau des résultats obtenus :

525°	1 ^h	1 ^h 45	2 ^h 15	2 ^h 20
500°	2 ^h 30	4 ^h 15	4 ^h 45	5 ^h 10
Rapport des durées de recuit :	2,5	2,4	2,1	2,2

Discussion faite des causes d'erreur (nous les développons plus loin), nous avons conclu que ce rapport reste en effet constant pendant toute la durée du recuit,

La signification mathématique de ce résultat est, en écrivant que le temps θ nécessaire à l'obtention d'une certaine pénétration mutuelle des solides est fonction de la tempéra-

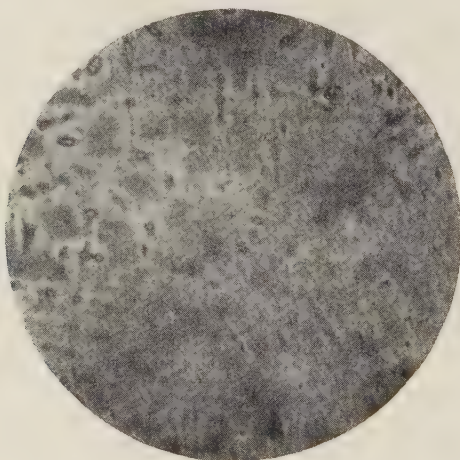


Fig. 50. — Point de disparition du composé Ag_3Sb . 24 heures à 450°. $\times 25$.

ture t , de la concentration C et d'autres facteurs $m, n, p, \dots$, que ce temps θ sera donné par une expression de la forme

$$\theta = f_1(t) \times f_2(C, m, n, p, \dots)$$

où la partie de l'expression qui est fonction de la température figurera en produit. En effet, quelles que soient les valeurs des autres facteurs, une même variation de la température changera le temps θ dans le même rapport.

Reste à déterminer cette fonction f_1 .

2. *Forme de la loi d'influence de la température.* —

Dans les expériences faites aux diverses températures, les échantillons ne se correspondent pas complètement d'une série à l'autre, comme aspect d'homogénéisation. Mais nous nous sommes servi de la série entière pour déterminer avec plus d'exactitude un moment précis du recuit, celui où le constituant Ag^3Sb disparaît juste, sans que la solution solide soit complètement homogénéisée. On le perçoit très bien, car la dendrite dissoute laisse une traînée rouge, comme un poisson qui nagerait près de la surface de l'eau en laissant sortir seulement le point le plus élevé de sa nageoire dorsale (photogr. 50). Ce sont les durées de recuit nécessaires à l'obtention de cet aspect que nous avons prises comme mesures de l'effet de la température.

t	θ observé		θ calculé	$\frac{\theta t}{5560}$	
	échantillons les plus voisins du degré d'homogénéisation cherché	chiffre adopté par interpolation		entre chiffres adoptés	valeurs extrêmes de ce rapport pour divers termes de la série
560°	45'	45'	44'	1	1
550°	1 ^h 30	1 ^h 30	1 ^h 10	2	2
525°	2 ^h 15	2 ^h 20	2 ^h 25	3, 11	3, 1-3, 5
	2 ^h 30				
500°	4 ^h 45	5 ^h		6, 7	6, 7-7, 5
	5 ^h 15				
450°	24 ^h	24 ^h	24 ^h 30	32	32-36
400°	123 ^h	140 ^h	120 ^h	186	174-220
	147 ^h				
360°	238 ^h		230 ^h	306	306

Le tableau précédent qui résume nos expériences comprend dans ses deux premières colonnes les résultats bruts et corrigés de nos observations, dans la troisième les chiffres calculés par une méthode que nous allons indiquer. Dans la

dernière, des indications intelligibles par elles-mêmes et des-

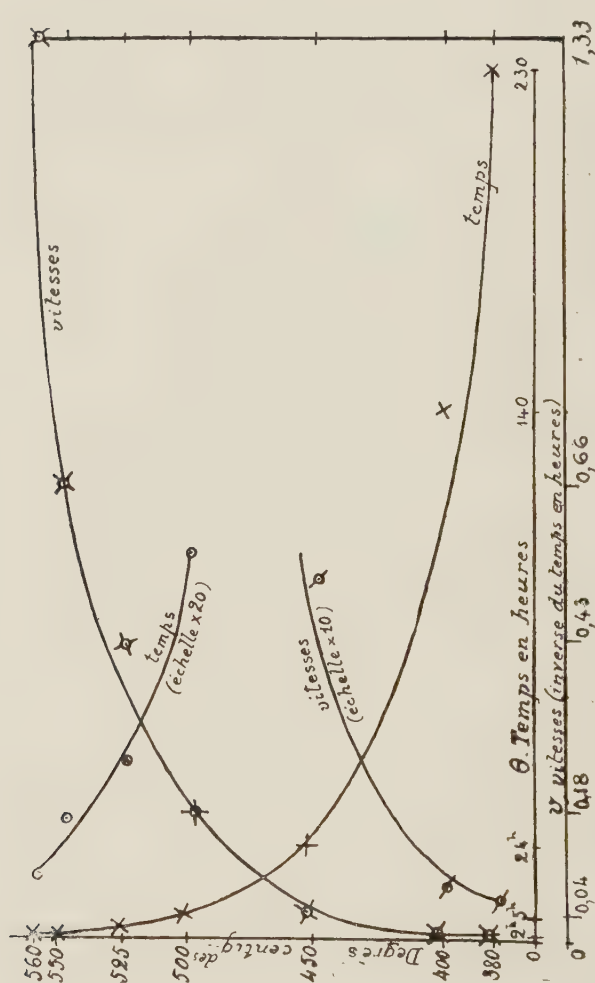


Fig. 51. — Variation, en fonction de la température, de la vitesse d'homogénéisation des alliages Ag-Sb hors d'équilibre.

Les points marqués sont les points observés.
Les courbes tracées sont celles déduites de la formule.

tinées à donner une idée nette du degré d'approximation de nos observations.

La figure 51 est l'illustration du tableau. Nous avons chaque fois tracé en fonction de la température la courbe du temps θ et de son inverse, quantité proportionnelle à la vitesse. Les courbes tracées sont les représentations graphiques de la formule mathématique établie par le calcul ; les points marqués sont ceux directement observés.

Pour rassembler les résultats de nos expériences sous forme d'une expression mathématique, conformément au plan que nous nous étions tracé, nous avons remarqué que l'importance du phénomène variait très rapidement avec la température. Les vitesses de réaction en chimie, qui varient également très vite avec la température sont parfaitement représentées par une fonction exponentielle de la température absolue. Il était tout indiqué d'essayer ici une expression de la même forme ; soit, en appelant v l'inverse du temps, $\frac{1}{\theta}$:

$$(1) \quad v = \frac{1}{\theta} = K(a^T - 1)$$

T étant la température absolue, a et K des constantes à déterminer d'après nos expériences ; le terme $- 1$ étant mis dans la parenthèse afin que la vitesse prenne une valeur nulle au zéro absolu. Aux températures où nous opérons l'exposant T a une valeur suffisamment grande pour qu'on puisse négliger l'unité devant a^T et essayer une expression de la forme

$$(2) \quad \frac{1}{\theta} = Ka^T.$$

La propriété caractéristique de cette fonction est de varier en progression géométrique quand T varie en progression arithmétique.

En prenant pour base de nos calculs deux expériences, un peu espacées dans l'échelle des températures, choisies dans un domaine où certaines causes d'erreurs ne sont pas trop fortes, par exemple 500° et 380° , nous pouvons calculer facilement à l'aide d'une table de logarithmes les valeurs des

durées de recuit correspondant aux températures de nos autres expériences. Nous les avons inscrites à notre tableau dans la colonne du milieu. Après discussion, nous en avons conclu que la fonction exponentielle représente le phénomène aux erreurs d'expérience près. La vitesse quintuple à peu près pour une augmentation de température de 50° . La détermination de a se fait de la manière suivante :

$$\frac{a^{500}}{a^{380}} = \frac{230}{5}$$

$$a^{500-380} = 46.$$

Après quelques tâtonnements nous avons adopté comme valeur

$$a = 1,0324.$$

Les causes d'erreur sont :

a) Evaluation de la température :

La mesure de la température du four se fait au moyen du couple thermoélectrique, avec une précision bien supérieure à celle de toutes les autres mesures. Mais étant donné que l'on plaçait en même temps, jusqu'à six échantillons en expérience, comme le phénomène varie très vite avec la température, il est possible qu'il y ait eu parfois des influences dues à la répartition non uniforme de la température dans le four. Nous considérons cependant en général cette erreur comme négligeable devant les autres.

b) Erreurs sur l'évaluation de la durée.

1° Incertitude sur l'appréciation personnelle de l'aspect micrographique de l'échantillon. C'est une cause d'erreur en partie du même genre que celles que l'on rencontre en photométrie ; un peu plus complexe, cependant, à cause de la nécessité précédemment exposée de faire un examen de toute la surface de l'échantillon pour avoir un « aspect moyen ». Nous l'avons atténuée dans la mesure du possible, en faisant faire indépendamment de nous une deuxième série d'observations par un collaborateur.

2° Non-uniformité d'aspect du culot dont on tire les échantillons. Nous en avons déjà parlé.

Cette cause d'erreur et la précédente sont les deux plus importantes. On ne peut en évaluer numériquement la grandeur qu'en faisant un certain nombre d'expériences dans des conditions identiques et en observant l'écart entre ces échantillons ; les résultats de cette étude sont donnés dans la dernière colonne du tableau. Par une méthode de moyennes, nous estimons cependant que nos résultats finals sont connus à 10 0/0 près.

3° Durée nécessaire pour porter l'échantillon à la température voulue. Elle est négligeable dans les expériences de longue durée, mais elle peut devenir importante devant la durée du recuit dans les expériences vers 550° ou 560°. Les échantillons étaient en effet placés dans le vide du 1/1.000 mm. de Hg, enveloppés dans du coton de verre, c'est-à-dire dans des petits vases de Dewar ; nous n'avons pas fait de déterminations relatives à l'ordre de grandeur de cette durée, mais il ne serait pas étonnant qu'elle soit à peu près du 1/4 d'heure. Ce sont d'ailleurs ces expériences qui ont donné les résultats les plus irréguliers.

c) Nous avons admis qu'à toutes les températures, la solubilité de Ag^3Sb dans Ag, c'est-à-dire l'état d'équilibre, était le même. Dans les alliages d'intérêt industriel, c'est-à-dire dans ceux qui ont été étudiés à fond, par exemple les laitons, nous avons de nombreux exemples de cas où il n'en est pas ainsi. Ce déplacement de l'équilibre, s'il existe, doit amener des perturbations dans la simplicité du phénomène. Quelques expériences rapides faites sur les alliages à 20 0/0 de Sb, qui, même à l'état d'équilibre, possèdent deux constituants à la température ordinaire, nous ont montré que cette étude serait assez compliquée.

Nous signalons donc cette cause possible d'erreur seulement pour mémoire.

3. *Extrapolation vers les basses températures.* — Une

question théorique, qui s'est posée déjà à propos des vitesses de réactions chimiques, est celle de savoir si au-dessous d'une certaine température le phénomène disparaît complètement, ou s'il devient seulement suffisamment lent pour que les expériences les plus longues que nous ayons pu réaliser soient encore trop courtes pour le mettre en évidence.

Dans le cas présent, si nous nous contentons d'extrapoler vers les basses températures la formule que nous venons d'établir dans le domaine compris entre 380° et 560° nous trouvons les valeurs suivantes pour la durée d'homogénéisation complète :

à 280°	162 jours
à 215°	10 ans
à la température ordinaire	1.500 ans

Il semblerait donc vraisemblable que la formule (2) représente parfaitement le phénomène.

Mais en examinant avec plus de rigueur les données strictes de l'expérience, et nous souvenant que nous avons évalué à 10 o/o l'approximation de nos résultats, nous voyons que les données de nos expériences s'interprètent *aussi bien* par la formule :

$$(3) \quad \frac{1}{\theta} = K(a^T - a^{T_0})$$

a gardant la même valeur, et T_0 étant tel que $a^{T_0} = \frac{1}{10} \bar{a}^{380+273}$

la température de 380° centigrade étant la dernière à laquelle nous avons fait une expérience. Avec cette représentation mathématique, le phénomène ne se produirait plus à $T = T_0 = 280^{\circ}$ centigrade. Ceci donne une idée des erreurs possibles d'extrapolation.

Nous avons fait à 290° des expériences de 79 jours et 160 jours. A 160 jours l'homogénéisation n'était pas complète ; par comparaison avec d'autres séries nous avons estimé que celle à 79 jours était homogénéisée à peu près au

tiers au lieu de l'être à moitié comme le voudrait la formule (2).

D'après ces expériences nous devrions pouvoir affirmer de façon positive qu'à 260° (calcul fait) le phénomène a disparu. Mais il ne faut pas leur attribuer une valeur définitive : vu leur longueur elles ont été faites en très petit nombre, et nous ne pouvons affirmer, pour les raisons plus haut expliquées, avoir pour elles la même précision que pour les autres.

Une expérience de 330 jours à 215° [le 1/10 de l'homogénéisation complète d'après la formule (2)] ne nous donne pas un résultat nettement négatif. Il semble toutefois que l'aspect micrographique de l'échantillon obtenu n'est pas exactement comparable à celui du culot dont nous sommes partis : c'est une question de nuances dans les colorations et dans leur répartition. Il se pourrait que l'énoncé donné au premier paragraphe soit seulement vrai en première approximation dans un faible intervalle de température, et que la loi d'influence de cette dernière ne soit pas indépendante de la concentration.

Nous n'avons pas tenté d'expériences plus précises aux basses températures, car le phénomène ne nous intéresse qu'à celles où il est relativement rapide ; pour celles-ci l'approximation déjà obtenue est suffisante à l'heure actuelle.

4. *Valeur de la constante K.* — Tous calculs faits, la constante K de notre formule (2) est égale à $4,17 \cdot 10^{-12}$, d'après nos expériences, si nous prenons pour unité de temps l'heure. Dans les circonstances où nous avons opéré, la constante K n'a pas de signification spécifique car elle dépend de la composition de l'alliage et de la façon dont il a été refroidi.

Nous avons fait des expériences sur des échantillons à 170/0 de Sb ayant des plages de Ag^3Sb plus importantes, pensant pouvoir établir une relation entre K et la quantité de Ag^3Sb libre à l'origine. Mais la durée d'homogénéisation au lieu d'augmenter, comme nous le pensions, a diminué.

L'influence de la concentration de la solution solide déjà existante est donc importante : il semblerait d'après cela que la diffusion se produit plus rapidement jusqu'à saturation quand on part d'une solution déjà concentrée.

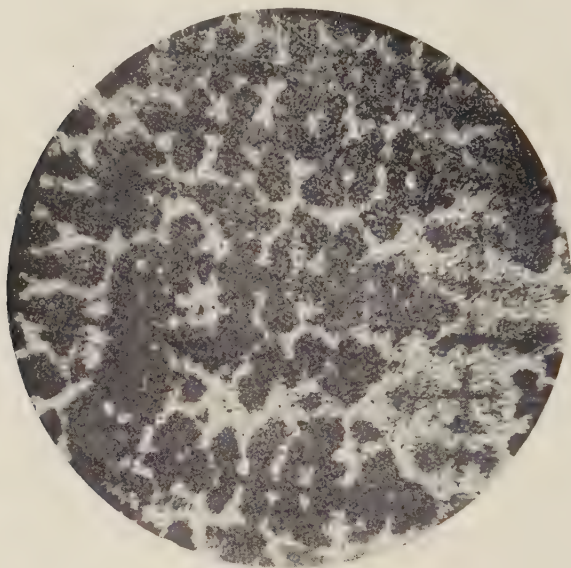


Fig. 52. — Bronze 8 o/o d'étain. Aspect avant recuit. Entre les dendrites noires de solution α , cristaux de bronze δ .
 $\times 72$.

ALLIAGE. CUIVRE. ETAIN

Les bronzes à 8 o/o d'étain sont les premiers alliages auxquels nous nous étions adressés. Nous avons tenté des expériences à 750° et 700° mais les avons abandonnées après avoir constaté les effets de recristallisation dont nous avons parlé.

Une fois terminée notre étude sur l'alliage Ag — Sb nous avons repris le bronze mais en opérant à une température où nous n'étions plus gênés par cette recristallisation et divers

phénomènes assez complexes qui se produisent dans le constituant δ et qui sont probablement dus au fait que les cristaux du bronze ne sont pas très petits ⁽¹⁾.

L'aspect des diverses phases du recuit est donné par les

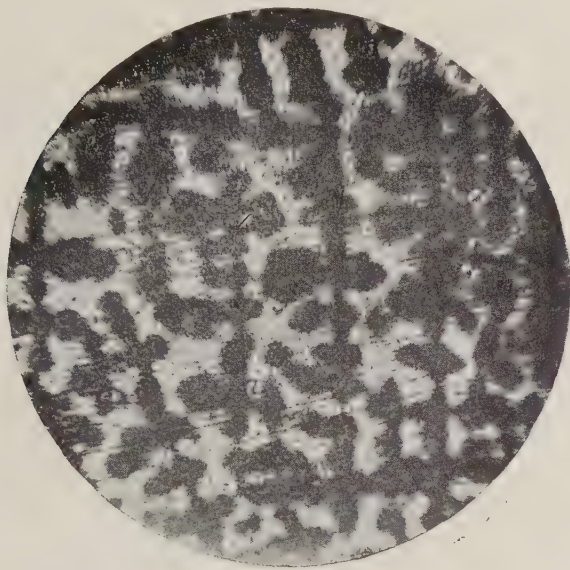


Fig. 53. — Idem partiellement homogénéisé par recuit, 48 heures à 510° .
Encore quelques îlots de bronze δ .
 $\times 72$.

photos 52, 53 et 54 : nous cherchions à observer le moment précis de la disparition des petites plages de δ que l'on aperçoit nettement surtout sur la photo 52. Voici la liste de nos expériences :

565°	7 ^h	15 ^h 35	20 ^h	22 ^h 30	25 ^h
545°		24 ^h 15		47 ^h	50 ^h 30
515°		48 ^h		93 ^h 45	142 ^h

(1) Pour l'étude des phénomènes de recristallisation voir le travail de CARPENTER et ELAM *Jour. Inst. of Metals*, 1920, vol. XXIV, pp. 83-154, et ANDREW et HIGGINS, *ibid.*, sept. 1922.

Après examens critiques faits par divers observateurs, nous avons adopté les durées de recuit suivantes :

565°	22 h. 30
545°	47 h.
515°	142 h.

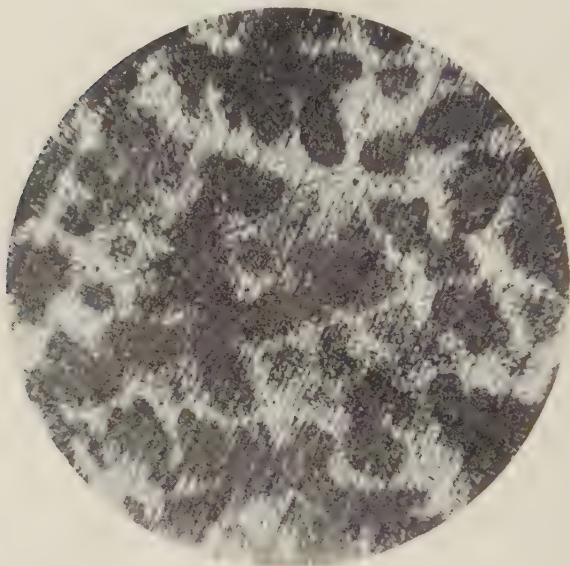


Fig. 54. — Bronze 8 o/o d'étain partiellement homogénéisé. Disparition des cristaux de bronze δ , 142 heures à 510°.

$\times 72$.

en remarquant que le deuxième est le plus avancé de tous ; ensuite viennent le premier, puis le troisième.

Ces expériences, que nous ne pouvions étendre vers les hautes températures pour les raisons indiquées, ni vers les basses à cause de la longueur des expériences, n'auraient pu nous suffire à établir la loi exponentielle. Mais, en admettant la forme de cette loi, les points se placent très bien sur la courbe :

$$\frac{1}{\theta} = 1,8 \cdot 10^{-15} \cdot 1,0376^T.$$

Les durées de recuit obtenues au moyen de cette formule sont respectivement :

565°	545°	515°	15°
21 ^h 1	44 ^h 2	136 ^h	10 ⁶ années

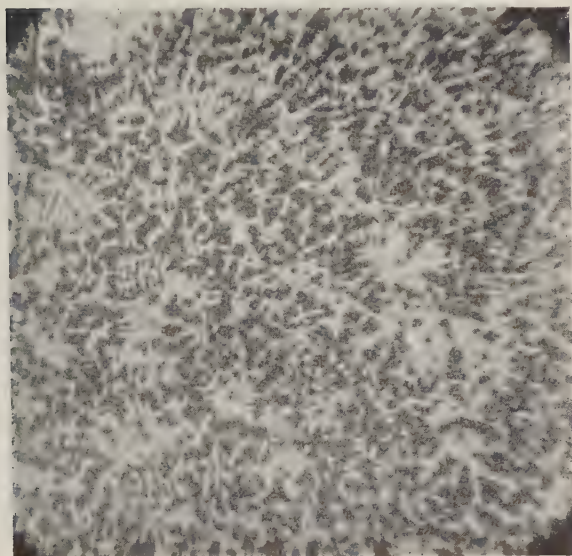


Fig. 55. — Hache préhistorique grecque. Cuivre avec 1,25 o/o d'Arse-
nic. Solution solide hétérogène.

× 72.

Le temps d'homogénéisation est multiplié par un peu plus de 6 pour 50° d'abaissement de la température.

ALLIAGE CUIVRE-ARSENIC

A cette époque nous fut apportée une hache préhistorique

grecque datant du ^{xiii}e siècle avant J.-C. et sur laquelle nous avons récemment publié une étude (1).

Elle était en cuivre arsénié à 1,25 o/o. A cette concentration l'arsenic est complètement soluble dans le cuivre. A l'examen micrographique, elle présentait l'aspect d'une solution solide à concentration non uniforme, mais sans apparition d'un deuxième constituant. Par comparaison avec un échantillon de composition analogue (1,50 o/o As) préparé au laboratoire ; nous avons vu que l'alliage de cette hachette avait la même structure que lui sans la moindre apparition d'un commencement d'homogénéisation (photo 55). Nous avons ainsi à notre disposition une expérience négative de recuit à la température ordinaire de la Grèce, soit 15° environ, ayant duré plus de 3.000 ans. Un morceau de cette hache recuit 24 h. à 565° montre d'autre part un état d'homogénéisation avancé.

Pour déterminer la base de l'exponentielle nous avons effectué sur l'échantillon moderne les recuits suivants :

590°	2h	6h	15h	22h30	50h
490°		50h	6 jours	10 jours	

Nous avons classé les échantillons de la manière suivante :

6h	= 50h				rapport des durées : 8,35
590°		490°			
15h	< 6 jours	< 22h30			9,6 > rapport > 6,4
590°		490°	590°		
22h30	< 10 jours	< 50h			10,7 > rapport > 4,8
590°		490°	590°		

Les expériences sont beaucoup plus délicates dans un cas comme celui-ci où l'on ne peut pas guetter la disparition d'un deuxième constituant. En admettant la loi de la formule (2), le rapport des durées de recuit pour 100° de variation dans la température serait environ de 8. En extrapolant la formule jusqu'à la température de 15° l'on trouve qu'au

(1) *Bull. Soc. Chimique de France*, avril 1923.

bout de 300 ans l'on devrait avoir le même aspect qu'après 24 heures de recuit à 565° (photo 56) : or après 3.000 ans nous n'observons aucun changement.

Les erreurs d'extrapolation sont grandes si l'on fait une

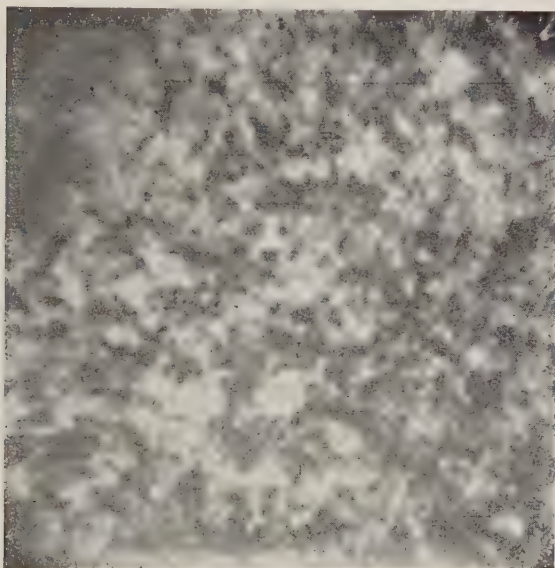


Fig. 56. — Hache préhistorique recuite 24 heures à 565° .

$\times 72$

petite erreur sur la valeur de l'exponentielle a , qui elle-même est difficile à déterminer. Mais il faudrait avoir trouvé un rapport de durées égal à 16 dans nos expériences pour obtenir une durée de 10.000 ans à la température de 15° et nous ne croyons pas avoir fait une telle erreur.

Nous penchons donc vers l'idée d'une annulation du phénomène.

CONCLUSION

Dans des travaux récemment parus⁽¹⁾ Tammann et Schmidt ont trouvé pour la vitesse de cémentation de l'acier par un gaz carboné la formule :

$$\frac{I}{\theta} = 0,455 \cdot 10^{-7} e^{0,02490(t-850)}$$

où θ est le temps en secondes, ce qui peut s'écrire :

$$\frac{I}{\theta} = 0,455 \cdot 10^{-7} I_{0,253}(t-850)$$

Bien que cette étude ait été publiée après la nôtre, il semble bien qu'elle ait été faite sans avoir connu nos travaux. La forme exponentielle de cette loi d'influence de la température nous semble donc absolument établie.

Nous ne pouvons nous prononcer de façon absolue sur la question de l'indépendance de l'influence de la température et de celle de la concentration ; mais elle nous paraît exister dans le domaine de température où le phénomène est suffisamment notable pour être intéressant dans la pratique.

Pour ce qui est de la disparition du phénomène aux basses températures, un fait expérimental, indiscutable, est l'absence d'homogénéisation observable dans la hache préhistorique. Mais des expériences plus précises que les nôtres, en vue de déterminer l'exponentielle α dans les alliages Cu-As à 1,25 o/o pourraient infirmer ou confirmer nos conclusions relatives à l'extrapolation de la formule établie pour les hautes températures.

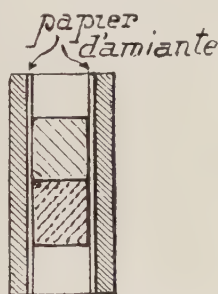
(1) *Zeitschr. für Anorganische Chemie*, Band, CXXII, 1922.

CHAPITRE IV

L'influence du temps.

Après des expériences, exposées dans le chapitre précédent, nous avons été conduits à penser que pour étudier l'influence du temps d'une façon quantitative, il fallait nous adresser à des métaux mis en contact mécaniquement le long d'une surface de forme géométrique bien définie : ceci pour avoir un état initial, toujours le même au point de vue gradient de concentration, et facile à retrouver après le traitement final de l'échantillon.

Sauf dans un cas, pour une étude sur le couple or argent, nous avons toujours choisi le contact par surfaces planes, obtenu de la manière suivante, applicable à tous les métaux quelles que soient leurs propriétés mécaniques.



Ayant un tube en fer étiré sans soudure, dont l'intérieur était tapissé de papier d'amiante, afin d'éviter les actions

Fig. 57. — Coupe schématique d'un échantillon prêt à être mis en expérience.

qui auraient pu se produire par le contact du fer, on préparait un cylindre de chaque métal, de 1 cm. de haut environ ayant une base bien dressée et polie et de diamètre tel qu'ils entrent à frottement doux dans le tube. On les forçait ensuite l'un contre l'autre, les bases polies en regard, en les poussant à coups de marteau avec une tige de fer. Le frottement de l'échantillon déformé par le choc, contre les parois du tube, suffisait à maintenir le contact (fig. 57).

Nos études qualitatives nous avaient montré que les pénétrations mutuelles se produisaient dans deux circonstances principales : par propagation d'une réaction chimique ou par transport à travers des solutions solides.

Nous avons successivement étudié ces deux cas.

I. — *Pénétration par propagation d'une réaction chimique* ⁽¹⁾.

Pour avoir un phénomène simple, nous nous sommes adressés à des couples de métaux ne donnant naissance qu'à un seul composé défini intermédiaire. Celui qui se présentait à nous le plus naturellement, était l'argent-antimoine.

ARGENT-ANTIMOINE

Par l'action de l'argent sur l'antimoine se forme un composé défini Ag_3Sb facilement colorable en violet au moyen du perchlorure de fer acide. Le phénomène est extrêmement net.

1. *Expériences.* — Nous avons opéré sur des cylindres de 6 mm. de diamètre préparés de la manière que nous avons indiquée. Ces échantillons étaient placés comme d'habitude dans des tubes évacués et scellés, puis chauffés pendant des temps croissants à différentes températures ; exactement comme pour les expériences du précédent chapitre.

L'examen était fait de la façon suivante : on sciait en deux parties égales parallèlement aux génératrices, le tube de fer et l'échantillon. On cherchait ensuite à détacher celui-ci sans produire de rupture (l'antimoine et son composé sont fragiles) ; on en faisait une inclusion dans la gomme laque puis on le polissait et l'attaquait. L'on obtenait une bande

(1) Voir *C. R.*, t. CLXXIV, 1922, p. 1421.

violette très nettement délimitée (photo 58). Pour mesurer sa largeur, on déplaçait avec la vis micrométrique la platine du microscope de manière à amener en coïncidence avec le réticule de l'oculaire successivement les deux bords de la

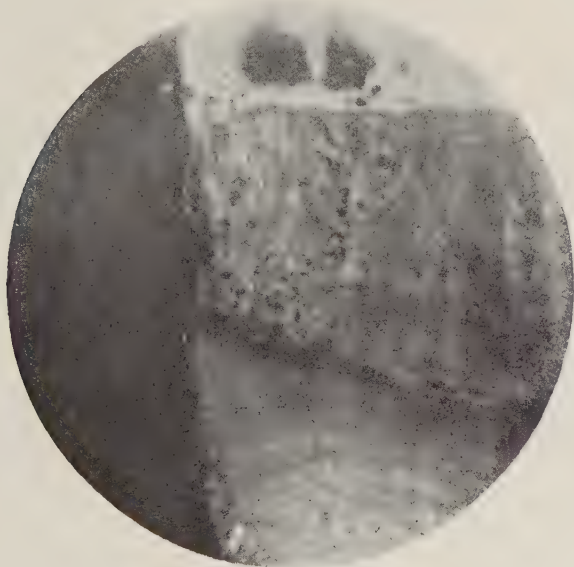


Fig. 58. — Couple Ag-Sb, 24 heures à 425°.

- 1) En bas, l'argent.
- 2) Composé Ag_3Sb .
- 3) Antimoine.

A gauche, gomme laque de l'inclusion.

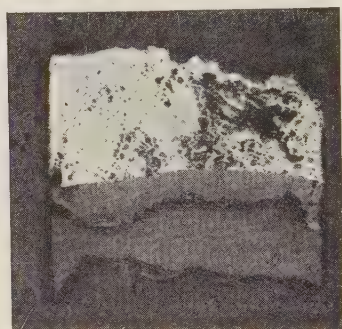
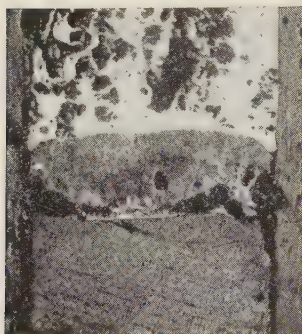
$\times 72$.

zone violette. On répétait cette opération en plusieurs points de la zone de façon à pouvoir établir une moyenne.

Ayant déjà observé lors de nos expériences qualitatives l'importance des conditions de contact, nous préparions chaque fois deux échantillons ; le premier obtenu en forçant l'un contre l'autre les deux métaux aussi violemment que possible jusqu'à déformation du tube de fer, le second en frappant juste assez pour assurer la solidité de l'ensemble, Dans le

tableau suivant, nous les désignons respectivement par les indices f et p .

La première remarque qui s'impose à l'attention, est que si l'on applique brutalement la loi des moyennes, en faisant une série de mesures au hasard, on obtient des nombres assez différents les uns des autres (voir 475°, 72 h., f et 425° 72 h., p). C'est que les bandes obtenues sont parfois



Expériences sur le couple Ag-Sb. Coupe longitudinale de cylindres en contact par une base. Antimoine en haut.

Fig. 59. — 72 heures à 425°. Pénétration régulière, $\times 5$.

Fig. 60. — 120 heures à 375°. Epaisseur irrégulière, $\times 5$.

assez irrégulières ; elles présentent des bosses et des creux (photogr. 59 et 60). Pour avoir des mesures qui traduisent aussi exactement que possible par un seul chiffre l'expérience faite sur un échantillon, il faut choisir les endroits où la bande est régulière pour y faire les lectures. Malgré cela, il y a souvent des différences de 20 o/o entre les nombres relevés sur un même exemplaire.

Les examens doivent être faits avec un certain esprit critique.

Si l'on trace maintenant sur une feuille de papier les points observés, représentatifs des pénétrations en fonction du temps :

a) Les points obtenus à 475° se placent nettement sur deux courbes distinctes, qui séparent presque intégralement les uns des autres les points p et f .

b) Les quelques points obtenus aux températures inférieures indiquent bien une croissance avec le temps, mais sans idée directrice il serait impossible d'en tirer des renseignements quantitatifs.

2. *Interprétation des résultats.* — Pour nous aider dans l'interprétation des résultats obtenus, nous sommes partis de l'idée théorique suivante :

Le temps $d\theta$ nécessaire pour augmenter la couche du corps formé de l'épaisseur dx se compose :

a) de la durée de la réaction chimique des molécules mises en présence les unes des autres, durée qui est évidemment indépendante de l'épaisseur de la couche déjà existante.

b) du temps nécessaire aux molécules pour traverser la couche formée; ce temps augmente sans doute avec son épaisseur; l'hypothèse la plus simple est de le supposer proportionnel à cette épaisseur.

D'après cela nous avons l'équation différentielle

$$d\theta = (m + nx) dx$$

d'où en intégrant

$$\theta = mx + \frac{n}{2} x^2$$

En examinant à part les points obtenus à 475° , on voit qu'on les groupe très bien, aux incertitudes d'expérience près, sur deux courbes représentées par des expressions de la forme

$$(1) \quad \theta = \frac{n}{2} x^2$$

D'après cela on aurait $m = 0$; la durée de la réaction chimique serait négligeable devant celle de la traversée de la

Température	Durée	Lecture du micromètre	Chiffre adopté	Chiffre converti en mm.
475°	2 heures	<i>p</i> 0,63-0,71	0,67	0,35
		<i>f</i> 0,75-0,75-0,76	0,76	0,38
	12 heures	<i>p</i> 1,95-1,96	1,96	0,98
		<i>f</i> 2,4-2,25-2,19	2,18	1,09
	24 heures	<i>p</i> 2,04	2,04	1,02
	48 heures	<i>p</i> 2,35-2,80	2,80	1,4
	72 heures	<i>p</i> 4,39-4,22	4,30	2,15
		<i>f</i> 4,31-4,69-4,54	4,51	2,25
		4,39-4,49-4,68 4,69-4,72	4,68	2,34
	360 heures	<i>p</i> 7,73-7,50-7,31-7,43	7,50	3,75
		7,19-7,00-6,70		
		<i>f</i> 9,60-9,60 9,0-9,50 9,78-9,80-9,86-9,54	9,70	4,85
425°	24 heures	<i>p</i> 1,60-1,66-1,54-1,60-1,57	1,60	0,80
		<i>f</i> 1,72-1,67-1,58-1,56 1,61	1,62	0,81
	72 heures	<i>p</i> 1,79-2,09-2,37-2,39	2,20	1,10
		2,13-2,14-2,42-2,52-2,61	2,40	1,20
		<i>f</i> 2,87-2,82-2,66-2,68	2,80	1,40
375°	48 heures	<i>p</i> 0,88-0,98-1,34-1,00	1,00	0,50
		<i>f</i> 1,43-1,00-0,91-1,05	1,10	0,55
	120 heures	<i>p</i> 1,62-1,64-1,42-1,39	1,53	0,76
		<i>f</i> 2,43-2,43-2,73-1,72	2,4	1,2

couche formée ⁽¹⁾. $n/2$ est le temps nécessaire pour constituer une épaisseur de 1 mm.

Comme les points situés respectivement sur les deux courbes proviennent d'échantillons préparés avec des écrasements au marteau nettement différents, il n'est pas étonnant qu'on ait obtenu cette division en deux classes. L'écroutissage et la recristallisation de l'antimoine jouent certainement un rôle. De suite après la préparation de l'échantillon, l'antimoine est presque réduit à l'état de poussière comprimée; après l'expérience il forme un bloc compact de gros cristaux.

Il y a une autre raison possible à cette séparation. Etant donné que les cristaux d'antimoine ne sont pas cubiques (ils ont un seul axe ternaire), il ne serait pas étonnant qu'il y ait une vitesse de pénétration différente suivant l'axe et perpendiculairement à l'axe. Les cristaux orientés, dans les petits lingots coulés, perpendiculairement à l'axe du cylindre, conserveraient leur orientation après un faible martelage; par des chocs intenses ils se cliveraient et s'orienteraient à plat sur la base du cylindre. Ce phénomène expliquerait la répartition discontinue en deux courbes. S'il en est ainsi, le rapport entre les deux vitesses de transport doit rester le même à toutes les températures et nous savons déjà que les vitesses varient avec celles-ci suivant une loi exponentielle.

Guidés par ces idées nous avons dressé le tableau suivant et tracé les courbes correspondantes données par la figure 61. Comme d'habitude les points marqués sont les points observés. Une discussion des causes d'erreurs, analogue à celle du chapitre précédent, nous conduit à considérer la loi indiquée par la formule (1) comme vérifiée.

Le rapport entre les valeurs de $n/2$ à une même température est de 1,8. Le rapport entre les valeurs de $n/2$ pour 50° d'abaissement de la température est 2,73. Ceci donne à l'exponentielle a de la formule

(1) Voir p. 78.

$$\frac{n}{2} = \frac{1}{K a^2 t}$$

la valeur 1,02.

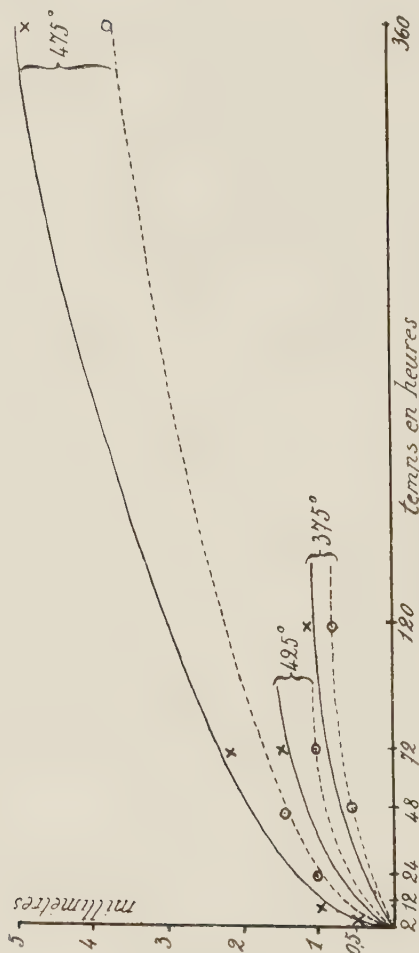


Fig. 61. — Variation en fonction du temps de l'épaisseur du composé Ag^3Sb formé.

Ce n'est pas la même valeur que celle trouvée pour l'homogénéisation des alliages $\text{Ag} - \text{Sb}$. Cela n'a rien de surprenant car il s'agit de deux phénomènes nettement distincts. Dans l'un c'est la diffusion de Ag^3Sb à travers une solution

solide riche en argent, dans l'autre c'est le transport de l'argent et de l'antimoine à travers Ag^3Sb .

Cet exposé montre la difficulté de ce genre d'expérience.

Remarquons que dans nos expériences les plus longues, nous n'avons pas observé dans la vitesse de pénétration un ralentissement supérieur à celui indiqué par la formule (1).

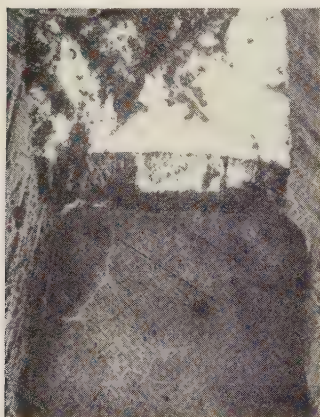
Température	$\frac{n}{2}$	θ	x	
			calculé	mesuré
475°	<i>f</i> 14,2	heures	mm.	mm.
		2	0,376	0,38
		12	0,920	0,98
		72	2,25	2,25
		360	5,04	4,9
	<i>p</i> 25,7	24	0,967	1,00
		48	1,37	1,40
		360	3,745	3,75
425°	<i>f</i> 38,8	24	0,786	0,80
		72	1,36	1,40
	<i>p</i> 70,3	24	0,585	pas de point correspondant
		72	1,012	1,0
375°	<i>f</i> 106	48	0,673	pas de point correspondant
		120	1,064	1,2
	<i>p</i> 192	48	0,5	0,5
		120	0,79	0,8

Ce fait a cependant été signalé de façon hypothétique par d'autres auteurs à propos de la pénétration du phosphore

dans le cuivre ⁽¹⁾. Cela ne veut pas dire que ce ralentissement ne se produirait pas pour de plus fortes épaisseurs ; ce phénomène serait dû à des résistances passives du même ordre que celles qui semblent ralentir l'homogénéisation aux basses températures.

CUIVRE-ANTIMOINE

Nous avons vu dans un chapitre précédent ⁽²⁾ que ces deux métaux donnent naissance à deux composés définis ; qu'e



Expériences sur le couple Cu-Sb. Coupe longitudinale de cylindres en contact par une base. Antimoine en haut.

Fig. 62. — 96 heures à 490°. Épaisseur régulière, $\times 5$.



Fig. 63. — 24 heures à 440°. Épaisseur très faible et très irrégulière, $\times 5$.

dans quelques rares expériences nous avons en effet constaté la formation de deux zones, l'une grisâtre, la première à partir du cuivre, l'autre violette ; mais, dans la grande majorité des cas, nous avons obtenu seulement l'apparition de la zone violette, phénomène extrêmement net. Nous pouvions

⁽¹⁾ EDWARDS et MURPHY. *Institute of Metals*, 9 mars 1922.

⁽²⁾ Page 64.

donc faire sur ce couple de métaux une série d'expériences identiques à celles que nous venons d'exposer. Nous avons opéré exactement de même mais avec des cylindres de 8 mm. de diamètre. En voici le tableau dressé avec les mêmes notations.

On retrouve dans ces expériences les mêmes difficultés, plus accentuées encore que pour l'argent-antimoine.

Si l'on prend sans discernement la moyenne des mesures faites sur un même échantillon, on obtient des résultats très discordants. Les bandes sont très irrégulières ; l'on voit nettement au microscope les perturbations dues aux contacts imparfaits et à la grosseur des cristaux (photogr. 62 et 63).

Si l'on assemble les points sur un diagramme, ils se partagent aussi en deux familles de courbes. Mais la correspondance entre ces familles aux diverses températures est beaucoup moins indiquée étant donné la grande incertitude des expériences. De plus, pour les expériences à 490° et 390° ce sont les points p qui se trouvent au dessus des points f (contrairement à ce qui se produisait pour $\text{Ag} - \text{Sb}$) ; à 440° c'est le contraire, sauf erreur dans le numérotage des échantillons. Cependant les trois courbes supérieures se correspondent à peu près, ainsi que les trois courbes inférieures.

Nous donnons ci-après le tableau des résultats du calcul, comparés à ceux de l'expérience pour montrer le faible degré d'approximation que l'on peut attendre d'expériences où le développement des cristaux prend une aussi grande importance.

La loi des pénétrations précédemment donnée n'est pas contredite.

La valeur de l'exponentielle a est 1,018.

Température	Durée	Lecture du micromètre	Chiffre adopté	En mm.
490°	5 heures	<i>p</i> 0,84-1,15-1,02-1,03 1,10-1,03-1,10-1,15-1,25 1,13-1,12-1,02-0,85-0,78	1,10	0,55
		<i>p</i> 0,45-0,38	0,41	0,20
		<i>f</i> 0,45-0,46-0,76-0,55-0,56	0,55	0,27
		<i>f</i> 0,64-0,48-0,73	0,62	0,31
	24 heures	<i>p</i> 1,76 1,61-1,36-1,00	1,50	0,75
		<i>f</i> 1,18-1,02-1,00-1,00-1,30	1,10	0,55
	96 heures	<i>p</i> 2,24-2,30 2,38-2,35 2,19-2,25-2,18-2,31-2,25- 2,29	2,32 2,25	1,16 1,13
		<i>f</i> 2,42-2,23-2,11-2,18	2,24	1,12
	432 heures	<i>p</i> 7,10-5,77-5,14-4,38-3,94 6,60-6,51-5,87-5,70-5,01- 4,70-4,37-3,96	5,14 5,35	2,57 2,67
		<i>f</i> 2,85-4,35-4,90 4,15-4,00 1,96 4,20-4,78 5,04-4,82- 4,53-3,21	4,15 4,53	2,07 2,27
	24 heures	<i>p</i> 0,60 0,70-0,80	0,70	0,35
		<i>f</i> 0,00-1,73-1,10-0,96	0,96	0,48
440°	96 heures	<i>p</i> 0,00-1,12-1,35-3,00	1,36	0,68
		<i>f</i> 1,90-2,05-2,15-2,50	2,00	1,00
	144 heures	<i>p</i> 1,25-0,80-1,05-1,23	1,10	0,55
		<i>f</i> 2,21-0,95-0,85-0,97	0,94	0,47
	216 heures	<i>p</i> 2,13-1,65-1,82-2,15 2,08-1,97-1,77-2,49-2,01	1,94 2,00	0,97 1,00
		<i>f</i> 1,10-1,55-1,97 1,23 1,23	1,36	0,68

Température	$\frac{n}{2}$	Temps	x	
			calculé	mesuré
490°	42,7	5 heures 24 96 432	0,46 2,02 4,30	0,55 0,75 pas de point correspondant épaisseur maxi- ma observée 3,6
	79,2	5 24 96 432	0,251 1,10 2,33	0,27 0,55 1,12 2,27
440°	96	24 96	0,50 1,0	0,48
	207	24 96	0,34 0,68	0,35
390°	216	144 216	0,815 1,0	pas de point correspondant
	407	144 216	0,55 0,68	0,50

AUTRES COUPLES

Nous avons d'abord essayé les deux couples Ag — Sn et Au — Sb qui donnent chacun naissance à un seul composé défini, respectivement, Ag_3Sn et AuSb_2 . Mais l'alliage le plus fusible a dans ces deux cas un point de fusion peu élevé : 218° et 357°. Il faut des expériences de longue durée pour obtenir un phénomène visible, et nous n'avons pas trouvé d'attaque commode pour faire apparaître le composé formé. Le meilleur résultat nous a été donné par une attaque

chlorhydrique très faible, suivie d'une longue oxydation à l'air libre et à la température ordinaire (1 mois environ).

1) Ag — Sn.

Nous avons fait les expériences ci-dessous :

à 200°	214 h.	$x = 0 \text{ mm. } 8$	$\frac{n}{2} = 400$
à 150°	257 h.	$x = 0 \text{ mm. } 37$	$\frac{n}{2} = 1.560.$



Fig. 64. — Couple Ag-Sn 96 heures à 200°.

- 1) En bas, noir, l'étain.
- 2) Une bande de Ag_3Sn .
- 3) En haut, l'argent.

$\times 72.$

Le temps quadruple à peu près pour un abaissement de la température de 50° (photogr. 64).

2) Au — Sb.

Voici le résultat de nos expériences (photogr. 65) :

à 340°	209 h.	$x = 0 \text{ mm. } 15$	$\frac{n}{2} = 9.300$
à 300°	214 h.	rien observé.	

3) Au — Pb.

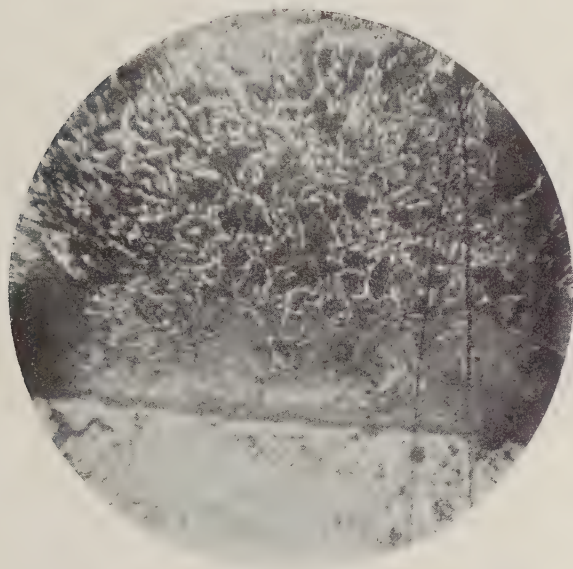


Fig. 65. — Couple Au-Sb. 209 heures à 340°. En bas l'or. Une bande irrégulière (1 cm) de AuSb_2 , se dégradant dans l'antimoine.

$\times 72$.

Nous avons enfin repris le couple Au — Pb qui présente un intérêt historique puisqu'il a été l'objet des expériences de sir Roberts Austen en 1896. Ces métaux donnent naissance à plusieurs combinaisons définies dont l'une Au^2Pb , la plus riche en plomb, forme avec ce dernier un alliage eutectique qui fond à 215°.

Une expérience de 24 heures à 200° a donné naissance à une bande de Au^2Pb épaisse de 0,03 mm. à 0,04 mm. (pho-

togr. 66). A 218° comme nous le prévoyions, d'après les études qualitatives exposées dans le chapitre II et aussi d'après le résultat de surchauffes accidentelles survenues lors de nos études sur le couple Ag — Sb (photogr. 67), l'alliage eutectique se forme, fond, et la pénétration mutuelle s'étend rapi-

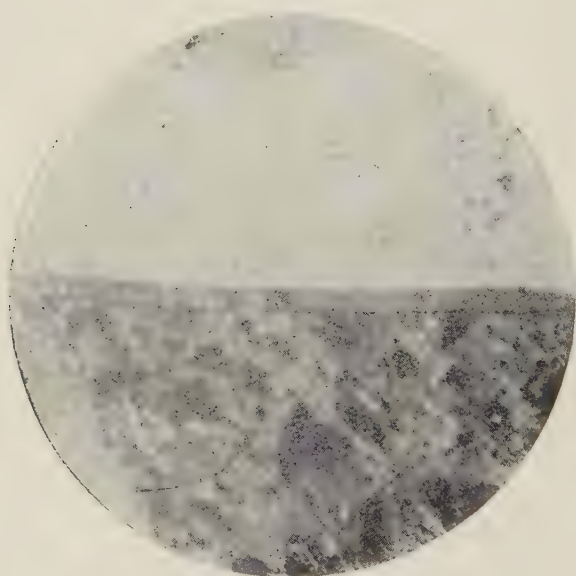


Fig. 66. — Couple Au-Pb. 24 heures à 200° . En haut l'or. Un liseré de Au_2Pb . En bas le plomb.

$\times 100.$

dement : au bout de $1/4$ d'heure elle est déjà de l'ordre de 1 mm. (photogr. 68).

La plupart des expériences de sir Roberts Austen ayant été faites au-dessus de 215° , n'ont aucune signification au point de vue strict de la diffusion dans les solides. Dans celles qu'il a faites au-dessous de 215° , la pénétration s'effectue par propagation d'une réaction chimique, selon la loi que nous venons d'indiquer et non suivant la loi de la diffusion dans

les substances isotropes. Le résultat de son analyse chimique indique la quantité de Au^2Pb contenue dans la première tranche prélevée à partir de la soudure.

Von Hevesy, qui a cherché à étudier la diffusion du Ra D,

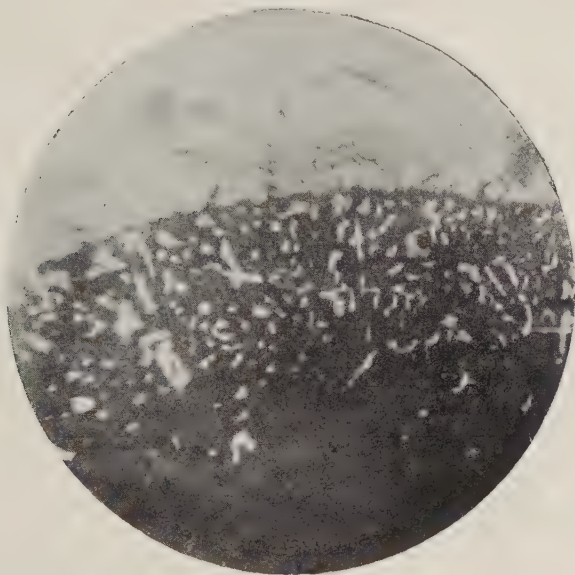


Fig. 67. — Couple Ag-Sb soumis à une surchauffe accidentelle de quelques minutes à 580° . En bas Ag_3Sb . En haut Sb. Entre les deux, alliage binaire formé par fusion.

$\times 72$.

isotope radioactif du plomb, dans le plomb à l'état solide ⁽¹⁾ a fait l'expérience suivante :

Il prenait un plomb radioactif et le soudait par fusion à un autre plomb non radioactif. Cet ensemble était porté pendant 400 jours à 280° . Pour l'examen des résultats, il découpait l'échantillon en tranches de 4 mm. à partir de la soudure et mesurait leur pouvoir radioactif, qui indiquait leur teneur

⁽¹⁾ *Ann. der Physik*, n° 11, 1921.

en Ra D. La première tranche était laissée de côté à cause des perturbations dues à la fusion préalable ; la deuxième a donné un résultat négatif. Il en a conclu que le coefficient de diffusibilité est inférieur à $0,0001 \text{ cm}^2 \text{ jour}$; il s'étonnait que

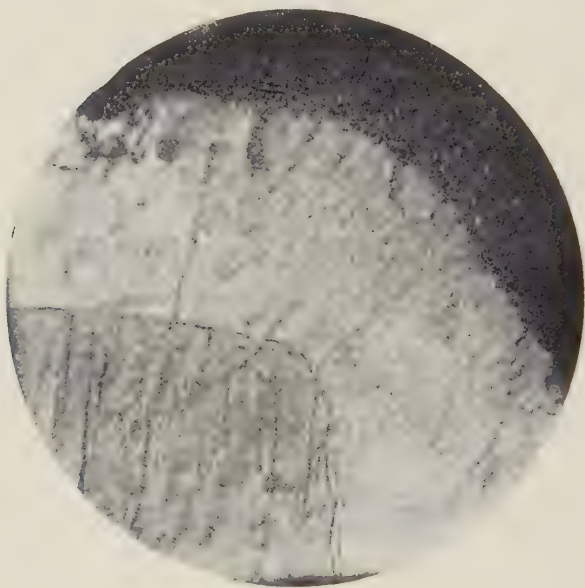


Fig. 68. — Couple Au-Pb. 1/4 d'heure à 218° .

- 1) En bas, l'or.
- 2) Un liseré de Au^2Pb et une large bande d'alliage eutectique formé par fusion.
- 3) En noir, le plomb.

$\times 72$.

ce coefficient fût beaucoup plus faible que celui trouvé par sir Roberts Austen pour le système Au — Pb à 250° . La chose est au contraire toute naturelle d'après ce que nous venons d'expliquer.

Il faudra certainement des expériences moins grossières pour mettre en évidence une pénétration mutuelle des isotopes du plomb, vu la faible vitesse de transport de la matière à travers les milieux solides.

CONCLUSION

Discussion faite de toutes les causes d'erreurs, nous considérons comme établie la loi

$$\theta = -\frac{n}{2} x^2$$

pour ce mode de pénétration mutuelle des métaux solides. Mais plus la température baisse, plus la régularité du phénomène a l'air entravée.

Vu les difficultés rencontrées dans l'étude de cas aussi simples que ceux que nous avons choisis, on peut se faire une idée de celles que nous aurions eues en abordant directement des couples tels que Cu — Zn ou Cu — Sn. Ces cas, et les cas analogues se ramèneront sans doute à des combinaisons de phénomènes simples en attribuant aux composés intermédiaires diverses valeurs de $n/2$ et différentes valeurs de l'exponentielle des températures.

II. — *Pénétration par transport à travers une solution solide* ⁽¹⁾.

Avant de pouvoir entreprendre l'étude de la diffusion dans les solutions solides au moyen de la micrographie, il fallait résoudre le problème suivant : régler une attaque, sa nature et sa durée, de manière à dessiner sur l'échantillon une zone dont le bord suive une ligne de concentration déterminée des deux métaux.

Tamman ⁽²⁾ a fait récemment à ce sujet toute une théorie fondée sur les idées suivantes :

1° Dans le réseau cristallin d'un mélange isomorphe les

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CLXXV, p. 1401, 1922.

⁽²⁾ *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 107, p. 1, 239.

molécules ne sont pas dispersées suivant les lois du hasard comme dans l'état amorphe. Il existe dans l'arrangement réticulaire des dispositions plus stables que les autres.

2° En conséquence, jusqu'à une certaine concentration, les molécules de l'un des métaux sont disposées de manière à être complètement protégées par celles de l'autre métal contre l'action d'un réactif susceptible de les dissoudre. Au dessus de cette concentration, une partie des molécules du premier métal sont atteintes. Finalement l'on arrive à une concentration à partir de laquelle toutes ses molécules sont dissoutes.

Il a donné les résultats d'un grand nombre d'expériences, qui, à première vue tout au moins, semblent confirmer sa théorie. Il appelle ces concentrations critiques des limites de résistance (*Resistänzgrenzen*).

Deux de ses élèves Frænckel et Houben ⁽¹⁾ ont utilisé cette théorie pour vérifier les lois de la diffusion dans les solides. Dans leurs expériences, commencées postérieurement à la publication de nos premiers travaux, ils ont employé la même technique que nous pour la préparation des échantillons : ils ont forcé de petits cylindres d'argent à l'intérieur de cylindres d'or et les ont chauffés à la température de 870° pendant des temps variant de 1 jour à 1 mois. Ils examinaient la base de ces cylindres après l'obtention d'un poli non spéculaire et une attaque de 1/2 heure au sulfure jaune d'ammonium. L'on apercevait au microscope deux zones à bords nets, l'une noire opaque au centre, l'autre en forme d'un anneau bleuté concentrique. Des expériences préliminaires avaient montré que les bords de ces zones correspondaient respectivement aux proportions de 0,06 molécule d'or et 0,12 molécule d'or, nombres très différents, soit dit en passant, de la *Resistänzgrenze* indiquée par Tammann : 0,32 molécule. Admettant que cette diffusion se produisait

(1) *Zeitschrift für Anorganische Chemie*, 116 (1921), p. 1.

suivant la même loi que la diffusion isotrope dans les milieux amorphes, ils ont déterminé une valeur K de la formule classique :

$$C = \frac{1}{2} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{z}{2\sqrt{K\theta}}} e^{-x^2} dx$$

où C représente la concentration en molécules pour cent d'or, θ le temps en jours, z l'épaisseur des zones en centimètres. Ils ont trouvé la valeur 0,000037, moyenne de chiffres variant entre 0,000016 et 0,000078.

Arrivé à ce point de notre étude, nous désirions, à la suite de ce que nous avons vu dans nos études qualitatives préliminaires, opérer sur un couple de métaux dont le diagramme thermique soit celui d'une solution solide continue sans maximum, ni minimum. Il se trouve que le couple or-argent est le plus pratique à étudier :

a) d'abord pour une raison de température des expériences.

En effet les autres couples de métaux, répondant à cette spécification, contiennent le Ni, Co, Pt, etc... Il aurait fallu faire des expériences à des températures plus hautes que celles que nos fours en nichrome pouvaient supporter (ceux qui fondent plus bas : Bi — Sb, In — Pb, sont délicats à étudier pour d'autres raisons).

b) de plus l'or et l'argent fondent à des températures relativement voisines l'une de l'autre et ceci constitue la condition optima pour la production d'un phénomène notable.

Pour ces raisons d'ordre technique nous avons repris le même couple.

Nous pensions par ailleurs pouvoir donner plus de précision à ces expériences et à leurs conclusions. Nous voulions enfin contrôler si cette méthode de mesure par les attaques donne des résultats comparables entre les mains d'expérimentateurs travaillant indépendamment les uns des autres,

et peut effectivement servir à faire des mesures de diffusion.

1) *Expériences :*

Pour éliminer dans la mesure du possible les perturbations dues aux inégalités d'écrouissage, nous avons fait fabriquer d'un seul tenant une barre cylindrique d'or de 10 mm. de diamètre, entourant un cylindre d'argent de 3 mm. 5 de diamètre ⁽¹⁾. Les deux métaux étaient pressés l'un contre l'autre par tréfilage. Nous étions certains ainsi d'avoir dans nos expériences des conditions de contact aussi constantes que possible.

Dans cette barre nous avons découpé des petits cylindres de 5 mm. de hauteur environ. Nous avons chauffé ces échantillons à l'air libre pendant des durées variant de 2 jours à 32 jours aux températures de 935°, 885° et 835°.

Pour l'examen micrographique, nous polissions l'une des bases du cylindre et l'attaquions avec un réactif sulfuré. Nous avons observé, comme les auteurs allemands, le disque noir opaque au centre, dans les parties riches en argent, ce disque étant entouré d'un anneau gris bleuté puis d'un autre jaune verdâtre, couleur des alliages or-argent aux environs de 20 o/o d'argent.

Nous employions une attaque d'une demi-heure dans du sulfhydrate d'ammoniac blanc additionné de la moitié de son volume d'eau. C'étaient en effet le temps et la concentration optima d'après des expériences préliminaires faites sur des échantillons étalons. Voici la manière dont nous avons procédé pour ces essais :

Nous avons fait préparer de petits cylindres de 3,5 mm. de diamètre en alliages d'or et d'argent de compositions connues, serties dans des cylindres d'or de 10 mm. de diamètre, de façon à opérer dans des conditions d'attaque aussi semblables

(1) M. VOISIN, directeur du service technique d'une maison fabriquant des métaux plaqués, a bien voulu nous rendre ce service.

que possible à celles de l'expérience. Nous avons déjà vu l'influence que peut avoir sur l'attaque le voisinage d'un autre métal, par suite de phénomènes électrolytiques.

Sur ces cylindres nous avons essayé l'action du sulfure jaune, puis du sulfure blanc d'ammonium à différentes concentrations, pendant des durées variant de 5 minutes à 1 heure. Les résultats obtenus étaient essentiellement variables avec les conditions ; la concentration en argent pour laquelle l'alliage n'était plus attaqué du tout ou n'était plus coloré en noir opaque changeait beaucoup avec le mode d'attaque. Ce qui était plus grave, c'est que souvent pour deux attaques identiques faites successivement sur les mêmes échantillons l'on obtenait des résultats différents. Nous avons fini par remarquer que la grande cause des irrégularités dans l'intensité des attaques était un dépôt de soufre sur la surface du métal. Il fallait arriver à l'éviter. Avec du sulfhydrate blanc du commerce additionné de la moitié de son volume d'eau nous l'avons empêché, ou plutôt localisé à la surface libre du bain. En une demi-heure on avait des résultats réguliers, des colorations d'une intensité satisfaisante ; il faut, en effet, pour tirer le meilleur parti de la méthode, qu'une partie des alliages devienne noir opaque, une autre bleu transparent, le reste n'étant pas modifié.

Dans ces conditions bien définies, nous avons déterminé que la limite des attaques noires opaques se trouvait à la concentration de 0,09 mol. d'or, soit environ 15 o/o d'or et celle des attaques bleues à 0,18 mol. or, soit 29 o/o d'or. Ces déterminations étaient faites à environ 1 o/o près.

Ces résultats ne concordent pas avec ceux de Fränkel et Houben. Cela n'infirme d'ailleurs ni les expériences, ni la théorie de Tammann, car les conditions où nous opérons sont différentes des siennes. Cela ne les confirme pas non plus : nous avons simplement affaire à une attaque progressive dont on peut facilement arrêter la marche à un degré déterminé parce qu'elle est lente.

Une fois les zones obtenues sur l'échantillon, nous les examinâmes au microscope. Comme nous avions affaire à des plages sombres se détachant sur un fond très brillant, il eût été long et difficile de les photographier (voir fotogr. 69). Nous avons trouvé plus précis et plus rapide de dessiner à la chambre claire sur un papier les résultats obtenus, pour y

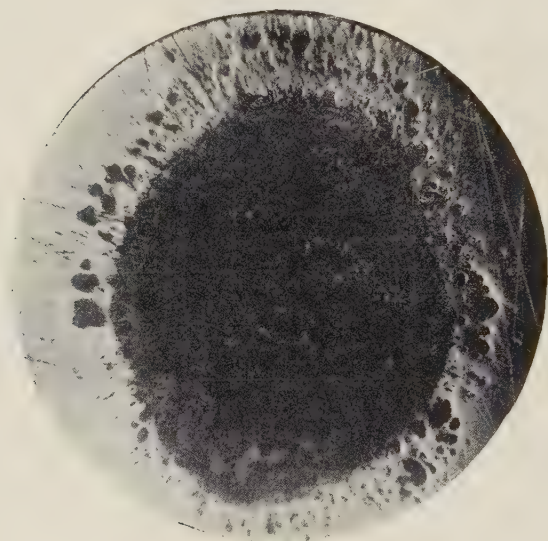


Fig. 69. — Expériences de Au-Ag. 32 jours à 935°. Centre noir opaque. Anneau gris, bien visible surtout en bas à gauche. Or avec crevasses de cristaux ayant sauté au polissage.

× 25

effectuer nos mesures. Après un premier dessin nous repolisâmes l'échantillon, le soumettions à une nouvelle attaque et le dessinâmes à nouveau. Et ainsi de suite plusieurs fois. Nous avons toujours constaté que ces épreuves successives étaient à très peu près superposables.

Malgré nos précautions expérimentales, les zones n'étaient pas formées par des cercles. C'étaient des ovales avec les

bords plus ou moins crénelés. Il était facile de voir que ces accidents étaient dus à la croissance de cristaux non microscopiques.

Nous mesurons les rayons de ces zones suivant 8 azimuths différents choisis de façon judicieuse et prenons la moyenne de nos résultats. Pour donner une idée du degré de précision des mesures, voici deux exemples de nos résultats :

a) Echantillon chauffé 768 heures (32 jours) à 935°. Point de départ de tous nos calculs :

Zone bleue			Zone noire		
1 ^{re} attaque	2 ^e attaque	3 ^e attaque	1 ^{re} attaque	2 ^e attaque	3 ^e attaque
35,5	32	24	17	21	17,5
31	25,5	29	18,5	15	19
30,5	28	33,5	19,5	18	22,5
31,5	32	29	22	18,5	21,5
35	35	30,5	26,5	19,5	20
25	35,5	33,5	20	20,5	19
26	30	28	19	18,5	19
31	30	26,5	19	22,5	18
Moy. : 30,7	30,7	29,2	20,2	19,2	19,6
Moyenne adoptée : 30,2			Moyenne adoptée : 19,6		

b) 192 heures à 935° :

Zone bleue			Zone noire		
1	2	3	1	2	3
40,5	45	39,5	35,5	38	39
39,5	44	39,5	34,5	40	34
39,5	40	43	29	34,5	35,5
43,5	44	40	38,5	38	35,5
40,5	44	39	36	36,5	40
40	41,5	36,5	35	36,5	37
40,5	42,5	42,5	35	37,5	»
37	»	39	34,5	44,5	»
Moy. : 40,1	43,0	39,9	35,6	38,2	36,8

1 mm. de nos dessins correspond à 0 mm. 034 sur l'échantillon. Nous verrons que là comme dans les études précédentes, les expériences aux températures les plus basses donnent les résultats les plus irréguliers; comme si le départ

normal du développement des cristaux avait besoin d'être aidé par une élévation de la température.

2. *Comparaison des résultats expérimentaux et du calcul.*

— Considérons la formule classique de la diffusion en milieu amorphe :

$$(2) \quad C = \frac{1}{2} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{z}{2\sqrt{K\theta}}} e^{-x^2} dx.$$

Il y entre trois variables, C la concentration relative des métaux, z l'espace parcouru par la matière à partir de la ligne initiale de séparation et θ le temps. Pour avoir des fonctions univariantes que l'on puisse représenter par des courbes, il faut laisser constant l'un de ces trois paramètres.

Deux combinaisons sont particulièrement intéressantes à considérer :

a) C constant. Autrement dit le déplacement du bord d'une des zones en fonction du temps ;

b) θ constant. C'est la répartition de la matière à un instant quelconque donné.

a) *Relation entre l'épaisseur traversée et le temps.* — Le premier membre C reste constant si la limite supérieure de l'intégrale, $\frac{z}{2\sqrt{K\theta}}$, reste constante. Autrement dit, il doit y avoir entre le déplacement du bord d'une zone et le temps une relation de la forme :

$$(3) \quad (z - z')^2 = m\theta$$

z étant le rayon initial du cylindre d'argent (52,8 mm. sur nos dessins), z' le rayon moyen de la zone.

Prenons pour origine de nos calculs les expériences faites à 935° pendant 768 heures.

$$\text{Zone noire : } \frac{20,2 + 19,2 + 19,6}{3} = 19,6$$

$$\text{d'où } z - z' = 52,8 - 19,6 = 33,2$$

$$\text{Zone grise : } \frac{30,7 + 30,7 + 29,2}{3} = 30,2$$

$$\text{d'où } z - z' = 52,8 - 30,2 = 22,6$$

d'où nous tirons par un calcul facile :

$$m_n (\text{zone noire}) = 0,696$$

$$m_g (\text{zone grise}) = 1,50$$

De ces deux valeurs nous pouvons tirer toute une série de valeurs de z' en donnant à θ les valeurs correspondant aux durées en heures de nos expériences. D'où le tableau.

La formule (3) se vérifie très nettement aux erreurs d'expérience près. Remarquons qu'elle est absolument indépendante de la formule de répartition de la matière dans l'espace et que de plus c'est la même loi que celle que nous venons d'établir dans le cas de la propagation d'une réaction chimique.

A 885°, nous n'avons obtenu de mesures précises que pour une seule zone, la bleu-grise extérieure. Voir le tableau des résultats.

A 835°, nous n'avons fait qu'un petit nombre d'expériences ; nous les exposerons à propos de l'influence de la température.

b) *Relation entre la concentration et l'épaisseur traversée.* — Pour l'étude de la répartition des concentrations nous ne disposons que de deux concentrations connues, 0,09 et 0,18 mol. d'or.

Prenons, par exemple, l'expérience à 935° pendant 768 heures (32 jours). Nous avons mesuré sur nos dessins les profondeurs suivantes de pénétration :

$$33,2 \text{ mm.} \quad \text{et} \quad 22,6 \text{ mm.}$$

Température 935°

Temps	Zone noire $m_n = 0,696$		Zone grise $m_g = 1,50$	
	observé	calculé	observé	calculé
768 heures	19,6		30,2	
576 heures	$\left. \begin{array}{l} 22,5 \\ 23,3 \\ 22,8 \\ 23,8 \end{array} \right\} 23,1$	24,0	$\left. \begin{array}{l} 30,1 \\ 31,6 \\ 30,4 \\ 33,0 \end{array} \right\} 31,3$	33,2
408 heures	$\left. \begin{array}{l} 30,9 \\ 29,2 \\ 31,2 \end{array} \right\} 30,4$	28,6	$\left. \begin{array}{l} 37,0 \\ 37,5 \\ 36,3 \end{array} \right\} 36,9$	36,3
192 heures	$\left. \begin{array}{l} 36,8 \\ 33,0 \\ 35,6 \end{array} \right\} 35,1$	36,2	$\left. \begin{array}{l} 39,9 \\ 38,2 \\ 40,1 \end{array} \right\} 39,4$	41,5
96 heures	$\left. \begin{array}{l} 41,7 \\ 43,3 \\ 43,2 \end{array} \right\} 42,7$	41,1	$\left. \begin{array}{l} 43,5 \\ 47,6 \\ 45,3 \end{array} \right\} 45,5$	44,8
48 heures	pas visible	44,5	$\left. \begin{array}{l} 48,8 \\ 47,2 \\ 47,4 \end{array} \right\} 47,8$	47,1

ce qui correspond sur nos échantillons à :

$$0,113 \text{ cm.} \quad \text{et} \quad 0,077 \text{ cm.}$$

En portant les trois données relatives à la concentration 0,18 dans l'équation (2) nous obtenons :

$$0,18 = \frac{1}{2} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{0,077}{2\sqrt{K32}}} e^{-x^2} dx$$

Il existe des tables de la fonction $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-x^2} dx$ donnant

Température 885°

Temps	Rayon	
	observé	calculé
794 heures	36,2	
550 heures	$\left. \begin{array}{l} 40,2 \\ 37,8 \\ 37,0 \end{array} \right\} 38,3$	39,0
382 heures	$\left. \begin{array}{l} 41,1 \\ 40,1 \\ 41,4 \end{array} \right\} 40,8$	41,3
192 heures	$\left. \begin{array}{l} 42,4 \\ 44,4 \\ 44,7 \end{array} \right\} 43,8$	44,6
90 heures	$\left. \begin{array}{l} 46,5 \\ 45,9 \\ 47,2 \end{array} \right\} 46,5$	47,2
48 heures	$\left. \begin{array}{l} 49,4 \\ 47,9 \\ 49,1 \end{array} \right\} 48,8$	48,7

en fonction de u la valeur de l'intégrale et réciproquement ⁽¹⁾.

De la relation précédente nous tirons :

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{0,077}{2\sqrt{K32}}} e^{-x^2} dx = 0,64$$

et de la table,

$$\frac{0,077}{2\sqrt{K32}} = 0,65$$

(1) BERTRAND, *Calcul des probabilités*, p. 329.

d'où

$$K = 0,000110 \text{ cm}^2 \text{ jour.}$$

En prenant maintenant comme premier membre de l'équation (2) la concentration 0,09 et en acceptant cette valeur de K , nous tirons de là, par un calcul identique, la valeur de la pénétration correspondante 0,1125 cm. Nous avons observé 0,113 cm.

Cette concordance si proche est un hasard, étant donné que le degré d'approximation de nos expériences est loin de 1/2 o/o. Elle semblerait justifier pleinement l'assimilation de la diffusion dans les solutions solides, à ce que nous savons de celle dans les fluides.

Cependant il n'en est rien. Nos expériences ne sont pas assez précises pour l'infirmier, voilà tout.

Les lois numériques de la diffusion dans les métaux solides peuvent différer de l'expression (2) de deux manières différentes :

1° Continuons à assimiler pleinement ce phénomène à la diffusion dans les fluides. Il a été fait récemment un travail sur la diffusion dans les silicates fondus (1), semblant montrer que K n'est pas un paramètre dépendant de la température seule, mais qu'il varie avec la concentration relative des deux corps en présence, à cause du changement progressif de la viscosité du milieu. Nous ne considérons pas ce fait comme établi car, lors de ces expériences, des précautions fondamentales dans l'étude de ces phénomènes, n'ont pas été prises, mais il faut l'envisager comme possible.

Les concentrations 0,18 et 0,09 mol. d'or, soit 29 o/o et 15 o/o d'or sont trop voisines l'une de l'autre pour permettre à nos expériences, dont le degré de précision est faible, la mise en évidence d'une variation de ce genre.

2° Les lois de la diffusion en milieu fluide et isotrope sont des conséquences du calcul des probabilités. Elles contien-

(1) BOWEN, *Paper from the Geophysical Laboratory, Carnegie Institute of Washington*, N° 413.

nent implicitement l'hypothèse de l'isotropie de l'action des molécules les unes sur les autres ; leurs conclusions ne sont valables que dans la mesure où l'on peut appliquer les lois des grands nombres.

Supposons que les cristaux formant le métal soient extrêmement petits, aussi voisins que l'on voudra de l'état moléculaire, l'édifice du métal différera très peu de l'état amorphe et, quelle que soit la loi de transport de la matière à travers les édifices réticulaires, la loi de propagation de la matière à travers l'édifice entier différera très peu de celle de la diffusion en milieu amorphe.

Si, au contraire, nous avons affaire à un cristal unique, il y a peu de chances que la loi de la formule (2) se conserve étant donné qu'il existe entre les molécules des actions conduisant à des orientations privilégiées. Dans le cas où il y aurait, selon la théorie de Tammann, des dispositions et des concentrations plus stables les unes que les autres, il est probable que celles-ci se formeront de préférence aux autres et que la propagation se fera plutôt comme celle d'une réaction chimique.

Si nous prenons maintenant l'hypothèse intermédiaire et la plus proche de la réalité, où les métaux sont constitués par des cristaux non microscopiques, nous aurons des phénomènes ressortissant des deux cas extrêmes. C'est sans doute là une des origines des perturbations que nous avons rencontrées au cours de nos expériences chaque fois que les cristaux du métal atteignaient une dimension appréciable.

Nous sommes donc tout naturellement conduits aux expériences sur cristaux uniques. Elles sont en cours et seront exposées dans un mémoire spécial en même temps que celles dont il va être question dans le prochain chapitre.

Une autre méthode, intéressante surtout pour étudier l'éventualité d'une variation de K avec la concentration est de chercher des moyens d'atteindre cette dernière d'une manière

plus complète que par l'attaque et l'examen micrographique.

Nous avons envisagé les divers procédés suivants :

I. — La dureté.

II. — La force électromotrice de dissolution.

III. — L'analyse spectrale.

IV. — L'analyse chimique.

La mesure de la dureté à la bille de Brinell, même très petite, embrasse un espace trop grand pour avoir une signification. Au scléromètre à trait de diamant les empreintes ont une épaisseur tout à fait favorable ; cette méthode n'a cependant pas donné de résultats car la variation de dureté est insignifiante le long de la gamme des concentrations. La dureté présente un maximum à peine accusé ce qui est le cas le plus défavorable possible.

La force électromotrice de dissolution et l'analyse spectrale ont été de suite abandonnées. En plus des difficultés inhérentes à ces méthodes, se présentait celle déjà signalée de faire la mesure en un espace insuffisamment petit.

L'analyse chimique nous semble susceptible de donner des résultats. Nous avons préparé des échantillons or et argent par notre technique habituelle des contacts plans et les avons chauffés 585 heures à 923° . Nous nous sommes assurés par l'attaque et l'examen micrographique que la pénétration obtenue est régulière et de l'ordre de 2 mm. Nous espérons arriver à les découper en tranches de $1/10$ de mm. et à les analyser.

c) *Variation du phénomène avec la température.* — Nous avons déjà donné les résultats de nos expériences à 935° et 885° . Voici celles à 835° :

En prenant pour base le rayon 44,6 de la zone noire après une expérience de 10 jours $1/4$, on déduit par un calcul identique à celui déjà fait, le rayon 46,2 pour la zone grise ; et pour la durée de 32 jours les rayons 38,3 et 42,9. C'est vraisemblable sans être d'une bonne concordance.

En admettant la loi déjà trouvée par ailleurs de la variation exponentielle de l'inverse du temps en fonction de la température et prenant pour base les valeurs calculées des rayons des zones grises après 32 jours de recuit à 935° et à 835°, on en tire par un calcul facile un rapport de 2,28 entre les temps nécessaires pour produire un même effet à 50° d'intervalle de température. Il en résulte pour l'expérience de 33 jours à 885° un rayon de 37,6 mm. et nous avons obtenu 36,2, moyenne de chiffres variant entre 34 et 41.

Température 835°

Durée 10 jours 1/4.		Durée 32 jours.	
Zone noire	Zone grise	Zone noire	Zone grise
45	47,5	34	48
41	50	40	49
43,5	45	43	43
44,5	45	40,5	44
44	44,5	40,5	47
50	48,5	44,5	48,5
	49	37,5	47
	47	35,5	45
	Moy. 44,6		Moyenne 39,4
	Moyenne 47,1		Moyenne 46,4

Les valeurs de K correspondant à ces trois températures sont :

935 ⁰ .	.	.	.	0,000110
885 ⁰ .	.	.	.	0,000048
835 ⁰ .	.	.	.	0,000021

d'où par interpolation $K_{870} = 0,000375$. C'est la température à laquelle ont opéré Fraenkel et Houben; ils ont trouvé 0,00037. C'est un accord à remarquer étant donné que tous nos résultats et toutes nos expériences intermédiaires sont différents. Cela montre que si ces mesures sont sujettes à des perturbations diverses, on arrive à les éliminer en faisant un examen judicieux d'un très grand nombre d'expériences.

Nous avons fait quelques essais sur le couple bismuth-antimoine en opérant par contact plan, avec notre technique habituelle. Elles n'ont atteint qu'un caractère qualitatif : on

observait en certains endroits un estompage de la ligne de contact.

Nous ne sommes pas arrivés à obtenir une zone nettement marquée de pénétration par attaque avec des réactifs. Celle que l'on discernait était très irrégulière à cause de la grosseur des cristaux de l'antimoine.

CONCLUSION

De l'ensemble de cette étude nous pouvons conclure que la propagation d'une zone de concentration donnée se fait dans tous les cas proportionnellement à la racine carrée du temps, tous autres facteurs restant égaux.

En ce qui concerne la répartition des concentrations à un instant donné subsiste le doute dont nous avons parlé : à cause de la grosseur des cristaux et de la possibilité de l'exis-

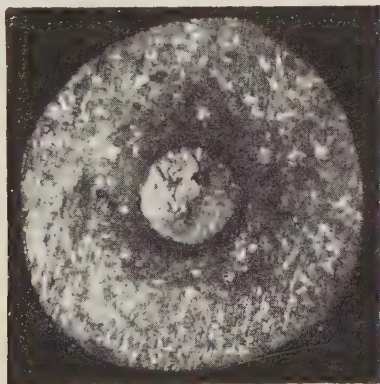


Fig. 70. — Cylindre d'argent serti dans de l'or. Chauffé 32 jours à 853°. Surface avant le polissage. Zone de pénétration. Recristallisation des métaux.

× 5.

tence de répartitions réticulaires plus stables les unes que les autres, il se pourrait qu'elle ne suive pas la loi déduite du calcul des probabilités et valable pour les mélanges fluides isotropes.

Le mécanisme de cette pénétration n'est pas élucidé par ces expériences. Nous avons toujours constaté une recristalli-

sation des métaux pendant les expériences; nous l'avons signalée lorsque nous employions l'antimoine, elle est très nette aussi dans notre étude sur le couple or-argent (photogr. 70). Nous ne pouvons dire si cette recristallisation est la cause de la pénétration ou si elle est seulement un phénomène concomitant dû à l'écroutissage. Nous avons seulement constaté, que plus la température de nos expériences baissait, plus les deux phénomènes devenaient capricieux.

Vu les causes de perturbations importantes et nombreuses, on pourrait critiquer ces expériences et les trouver sans intérêt, ni signification. Nous ne saurions mieux les comparer qu'à celles qui seraient faites pour déterminer la propagation de l'eau en fonction du temps à travers une couche du sol. Ce phénomène sera certainement très influencé par les irrégularités de nature et de tassement de la terre, mais ni l'utilité des expériences, ni la signification des résultats, s'ils ont été discutés, n'en seront diminuées; cela obligera seulement à signaler l'importance de cette cause de perturbation pour tâcher de l'éliminer dans la mesure du possible.

CHAPITRE V

Expériences sur cristaux non métalliques.

Nous avons commencé une série de recherches sur la pénétration mutuelle entre cristaux non métalliques :

1° Dans le but de voir si ce phénomène du transport de matière en milieu réticulaire est spécial ou non aux métaux.

2° Etant donné que la suite de nos travaux nous avait logiquement conduit à l'étude des cristaux uniques, l'obtention de ces derniers en grandes dimensions est plus aisée en dehors des métaux. De plus, en s'adressant à des cristaux transparents on peut avoir l'espoir de suivre quantitativement le phénomène par la mesure des indices de réfraction.

Cette question a déjà été abordée par quelques auteurs.

En 1912, Bruni et Meneghini ⁽¹⁾ observèrent les faits suivants :

Les mélanges des sels fondus NaCl et KCl ont un diagramme thermique caractéristique des solutions solides avec un minimum à 660°. Au-dessous de 400° ces solutions solides se dédoublent en leurs éléments.

Par recuit à 600° et à 500° de mélanges mécaniques des poudres des deux sels, les auteurs ont obtenu la formation de la solution solide. Les mélanges obtenus par fusion, puis décomposition spontanée, sont constitués par des cristaux beaucoup plus fins ; soumis au même traitement ils donnent beaucoup plus rapidement naissance à d'importantes proportions de mélange isomorphe.

(1) *Venezia Atti Inst. Ven.*, 3, 14 (1912), pp. 195 et 202.

L'existence de ce dernier est mise en évidence par la valeur de sa chaleur de dissolution dans l'eau. Elle est de 3.600 calories tandis que celle du mélange mécanique équimoléculaire est de 5.700 calories.

Les solutions solides, stables seulement au-dessus de 400°, sont maintenues à la température ordinaire par trempe dans l'eau à 15° du sel contenu dans une éprouvette en silice.

En 1921, Vegard ⁽¹⁾ fit des observations analogues sur le système KCl—KBr, en examinant aux rayons X par la méthode de Hull et Debye les poudres de ces sels.

1° Lorsque ces poudres sont préparées chacune à part et mélangées sans broyage en commun, on observe des spectres de diffraction de rayons X où les raies des spectres des différents ordres sont doublées. Les raies correspondent aux dimensions des réseaux respectifs de KCl et KBr.

2° Une poudre préparée par la pulvérisation d'un cristal mixte de composition bien déterminée donne un spectre de raies simples; raies correspondant à un réseau de dimensions intermédiaires entre celles des réseaux de KCl et KBr.

3° En conservant pendant deux mois la poudre dont la préparation est décrite dans le paragraphe 1°, on obtient un spectre à raies simples mais diffuses; indice probable de la formation de solutions solides à composition variable.

4° Si l'on prépare la poudre en broyant ensemble le KCl et le KBr on obtient de suite le spectre précédent.

Tammann en 1918 ⁽²⁾ a fait, sans donner beaucoup de détails expérimentaux, les essais suivants qui se rapprochent plus que les autres de nos expériences sur la cémentation métallique.

Il préparait avec des poudres très fines de divers corps, des petits cylindres en les comprimant sous de très hautes pressions. Il mettait les cylindres correspondant à deux sub-

⁽¹⁾ *Zeitschrift für Physik.*, 5, p. 393 (1921).

⁽²⁾ *Zeitschrift für anorganische Chem.*, loc. cit.

stances isomorphes en contact par leur base. Sans expliquer dans quelles conditions ils étaient chauffés, il se contente d'indiquer une liste de pénétrations mutuelles des comprimés.

1^o D'abord, pour un certain nombre de couples de corps organiques (de l'ordre de 1 mm. en 30 jours), en remarquant que plus il avait pris de soin pour dessécher ses corps, plus la pénétration était faible.

2^o Pour les couples suivants de sels minéraux :

Na_2SO_4 , $10\text{H}_2\text{O}$ légèrement humide et Na_2CrO_4 , $10\text{H}_2\text{O}$ partiellement effleuré.

4 jours, 1 mm.

30 jours, 5 mm.

KClO_4 , KMnO_4

30 jours, frange de 0 mm. 2

MgSO_4 , $7\text{H}_2\text{O}$

NiSO_4 , $7\text{H}_2\text{O}$

Après 30 jours rien.

HgBr_2

HgI_2

Après 30 jours rien.

Nous avons d'abord cherché à vérifier ces dernières expériences. Pour cela nous avons fabriqué des pastilles avec différents couples de corps, mis en contact par une surface plane, à l'aide d'une petite presse à vis actionnée à la main. Nous atteignons une pression de 1.000 kg. par cm^2 environ. Nous avons employé

$\text{HgCl}_2 - \text{KI}$

$\text{HgI}_2 - \text{HgBr}_2$

$\text{MnO}_4\text{K} - \text{ClO}_3\text{K}$

ce dernier par erreur au lieu de $\text{MnO}_4\text{K} - \text{ClO}_4\text{K}$. Cette erreur, aperçue seulement à la fin de nos expériences, nous a convaincu de l'importance des perturbations dues à l'humidité, dont nous parlerons plus loin.

Une première expérience faite sans précautions spéciales avec les pastilles $\text{ClO}_3\text{K} - \text{MnO}_4\text{K}$ nous avait donné des résultats encourageants : un échantillon laissé à l'air libre pendant 33 jours dans une étuve à 120° manifestait une péné-

tration rose de l'ordre de 2 à 3 mm. A la température ordinaire nous n'avions rien.

Nous avons conduit la fabrication de nos trois séries de comprimés avec des soins spéciaux pour assurer leur siccité (nous avons chauffé 24 heures les poudres à l'étuve à 120° et conservé les comprimés dans un dessiccateur à SO^4H^2) puis nous les avons mis en expérience dans les conditions suivantes pendant 66 jours :

- 1° A l'air libre et la température ambiante ;
- 2° Dans un dessiccateur à la température ambiante ;
- 3° Dans un tube en verre scellé vidé au 1/100 mm. de Hg à la température ambiante ;
- 4° Dans un tube en verre scellé vidé au 1/100 mm. de Hg à 120°.

EXAMEN DES ÉCHANTILLONS

HgCl^2 — IK.

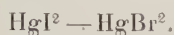
1° A l'air libre, température ordinaire. Il y a près de la surface de séparation un bourrelet en relief qui est sans doute de l'iodomercurate de potasse. C'est un corps très hygroscopique. On en voit des taches jaunes sur la section de la couche d'iodure rouge de mercure. Cet iodure rouge s'est formé instantanément dès la fabrication de la pastille.

2° Dans le dessiccateur les deux composés existent sans qu'il y ait de bourrelet.

3° Dans le tube scellé, à la température ordinaire, toute la surface de IK est rouge d'iodure de mercure. Sitôt la rentrée de l'air par ouverture du tube, cette couche, qui est très mince, pénètre dans IK en donnant une couleur verdâtre d'iodomercurate de potasse.

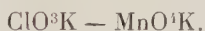
4° Dans le tube scellé chauffé, il y a un sublimé de cristaux blancs dans la pointe effilée, des cristaux rouge vif dans le fond du tube. Reste un cylindre de IK verdâtre, probable-

ment transformé en iodomercurate. Entre le rouge et le blanc se trouvent des cristaux roses.



1^o, 2^o, 3^o. Il y a des cristaux jaunes à la surface libre de HgI^2 , à peine perceptibles dans 1^o, nettement visibles dans 3^o.

4^o Les cristaux jaunes ont sublimé dans la partie supérieure du tube. Le noyau de HgI^2 qui reste est englobé dans une mince pellicule rose pâle.



1^o A l'air libre et à la température ordinaire : petite couche de pénétration marron clair.

2^o, 3^o, 4^o Résultat négatif.

D'après cette étude, les mêmes phénomènes que ceux constatés dans les métaux, savoir : la propagation d'une réaction chimique ou le transport dans les solutions solides, se produisent parfois *en apparence*. Deux facteurs semblent y jouer un rôle prédominant :

a) La présence d'humidité, difficile à éliminer des poudres : la meilleure preuve en est l'expérience positive que nous avons obtenue avec la pastille $\text{ClO}^3\text{K} - \text{MnO}^4\text{K}$ préparée par erreur.

b) La facile diffusion des produits volatils à travers les corps poreux que sont les pastilles. En effet, dans les expériences positives, le phénomène était plus important dans un tube évacué qu'à l'air libre.

Notre conclusion a été que les expériences faites sur des pastilles, quelles que soient les précautions prises, sont tellement sujettes à caution qu'on ne peut les interpréter.

Il fallait avoir recours à des études sur cristaux uniques. Nous avons pu fabriquer des cristaux de MnO^4K entourant

un noyau de ClO^4K . Le contraire eut été plus commode pour l'observation, mais fut impossible à réaliser : un cristal de MnO^4K placé dans une solution de ClO^4K saturée, la colore immédiatement en violet foncé.

Nous avons également réalisé des cristaux de NaCl superposés à un cristal de AgCl . Pour cela, nous avons d'abord préparé des cristaux de AgCl d'environ 5 mm. de côté par évaporation d'une solution ammoniacale de AgCl ; puis nous nous en sommes servi pour ensemençer une solution saturée de NaCl . Nous avons chauffé ce petit édifice pendant 10 jours à 445° . La pénétration est très nette dans toute l'épaisseur du cristal de AgCl .

Nous nous contentons de donner ce renseignement qualitatif, car le phénomène est plus complexe que nous ne nous y attendions.

Il fera l'objet d'un mémoire spécial, en même temps que des expériences sur des cristaux uniques de métaux.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans ce mémoire, nous avons d'abord cherché à expliquer nettement en quoi consiste le problème de la cémentation métallique, puis, nous avons résumé les divers travaux, au cours desquels on avait exploré la question.

Pour chercher à continuer les travaux de nos prédécesseurs, il s'est montré indispensable de mettre au point certaines techniques : d'abord l'obtention de hautes températures constantes pendant de longues durées, ensuite la manière pratique d'atteindre des degrés de vide de l'ordre de $1/1000$ de mm. de mercure. Nous avons exposé les principales difficultés de ces techniques et les moyens par nous employés pour les résoudre.

Une série d'expériences qualitatives nous ont renseigné sur les différents modes de pénétration mutuelle à l'état solide :

1^o La propagation d'une ou de plusieurs réactions chimiques ;

2^o Le transport à travers des mélanges isomorphes.

Cette pénétration ne s'accélère pas grandement quand on dépasse le point de fusion de l'un des deux métaux, si celui-ci est lui-même l'alliage le plus fusible du couple étudié. Si le diagramme thermique présente au contraire un minimum marqué, la pénétration devient très rapide jusqu'à consommation complète de l'un des métaux.

Une étude sur les solutions solides hors d'équilibre nous a permis de déterminer l'influence de la température sur le phénomène. En première approximation tout au moins, le temps nécessaire pour produire un même effet varie en fonction exponentielle de la température absolue. Mais, au-des-

sous d'une certaine température, le phénomène semble disparaître complètement.

D'expériences faites sur des couples de métaux mis en contact mécanique par une surface de forme géométrique, simple, nous avons induit que, dans tous les cas, le déplacement d'une zone de concentration déterminée se fait proportionnellement à la racine carrée du temps.

Toutes ces mesures sont rendues laborieuses par un phénomène de recristallisation des métaux pendant le recuit. Pour éliminer ces perturbations, nous nous sommes placé chaque fois dans des conditions où elles étaient les moins importantes possible, et avons opéré par sélection et moyennes sur les résultats d'un grand nombre d'expériences.

En ce qui concerne la répartition des concentrations, nous avons été amené à conclure que les mesures faites par les divers expérimentateurs et par nous-même n'avaient jeté aucune lumière sur la question. Celle-ci ne sera connue d'une façon générale que lorsqu'on aura approfondi le mécanisme du phénomène ; ceci nécessitera :

1^o Des expériences où la mesure des concentrations sera faite par d'autres méthodes que l'examen au microscope ;

2^o Des études sur cristaux isolés.

Au point de vue de la réalisation de la cémentation métallique, la connaissance de la répartition des concentrations n'a qu'une importance relativement secondaire. Les questions fondamentales à étudier sont :

1^o L'étude des conditions de contact pour chaque couple ayant un intérêt pratique (nous avons montré dans un certain nombre de cas que cette étude a une importance de tout premier ordre).

2^o La détermination pour ces mêmes couples des constantes spécifiques relatives aux lois que nous venons d'établir.

Ces expériences, pour être précises, ou même avoir une signification, devront être faites autant que possible sur des cristaux isolés. Il faut, en effet, séparer l'influence de la tra-

versée des matières intercrystallines et l'étudier à part ; elle sera probablement très importante, vu ce que nous savons de la question du contact superficiel.

Sur ces cristaux, il faudra faire le dépôt de l'autre métal par voie électrolytique ou cathodique, pour éviter les perturbations dues à l'érouissage.

Pour obtenir rapidement une pénétration profonde, il sera sans doute intéressant d'utiliser la grande accélération du phénomène par chauffage au-dessus du minimum du diagramme thermique.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
PLAN D'ENSEMBLE DES RECHERCHES	8

CHAPITRE PREMIER

LES TECHNIQUES IMPORTANTES	12
A. L'obtention de hautes températures constantes pendant de longues durées.	12
I. Les thermostats à ébullition de liquides	12
1. L'étuve à soufre	12
2. L'étuve à mercure	17
3. Etuves à liquides organiques	18
4. Températures supérieures à 445°.	22
II. Le réglage des fours électriques à résistance	22
1. Influence de la forme du four et du réservoir	24
2. Influence de la température de la salle	27
3. Influence des variations de voltage du secteur	28
B. Les trompes à vapeur de mercure fonctionnant sous un vide préliminaire peu avancé.	31

CHAPITRE II

EXPÉRIENCES QUALITATIVES.	39
Couple cuivre-zinc	39
1. Expériences préliminaires et tâtonnements relatifs aux contacts	40
2. Expériences à 400°.	46
3. Influence de la température, le zinc restant à l'état solide.	50

	Pages
4. Expériences au-dessus du point de fusion du zinc	52
Couple cuivre-étain	56
Couple cuivre-aluminium	62
Couple cuivre-antimoine	64
Couple cuivre-fer	65
Couple cuivre-argent	66
Couple cuivre-or	69
Couple cuivre-nickel	70
Couple cuivre-mercure	71
CONCLUSIONS	75

CHAPITRE III

L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE	77
Alliage argent-antimoine	81
1. Le rapport des durées d'homogénéisation partielle à deux températures différentes est indépendant du degré d'homogénéisation choisi	83
2. Forme de la loi d'influence de la température	85
3. Extrapolation vers les basses températures	89
4. Valeur de la constante K	91
Alliage cuivre-étain	92
Alliage cuivre-arsenic	95
CONCLUSION	98

CHAPITRE IV

L'INFLUENCE DU TEMPS	99
I. Pénétration par propagation d'une réaction chimique	100
Argent-antimoine	100
1. Expériences	100
2. Interprétation des résultats	103
Cuivre-antimoine	108
Autres couples	111
1. Ag-Sn	112
2. Au-Sb	113
3. Au-Pb	113
CONCLUSION	117

	Pages
II. Pénétration par transport à travers une solution solide	117
1. Expériences	120
2. Comparaison des résultats expérimentaux et du calcul	124
a) Relation entre l'épaisseur traversée et le temps	124
b) Relation entre la concentration et l'épais- seur traversée	125
c) Variation du phénomène avec la tempé- rature	130
CONCLUSION	133

CHAPITRE V

EXPÉRIENCES SUR CRISTAUX NON MÉTALLIQUES . . .	135
--	-----

CONCLUSIONS GÉNÉRALES: . . .	141
------------------------------	-----

TABLE DES MATIÈRES	145
------------------------------	-----

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Application des rayons X à l'étude des poudres
cristallines et des métaux**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 7 mai 1923.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

P. APPELL.

